

НАЦІОНАЛЬНА
АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ІНСТИТУТ СОРБЦІЇ
ТА ПРОБЛЕМ ЕНДОЕКОЛОГІЇ

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

•

NATIONAL ACADEMY
OF SCIENCES OF UKRAINE

INSTITUTE FOR SORPTION AND PROBLEMS
OF ENDOECOLOGY

MINISTRY OF EDUCATION
AND SCIENCE OF UKRAINE

NATIONAL TECHNICAL UNIVERSITY
OF UKRAINE «IGOR SIKORSKY
KYIV POLITECHNIC INSTITUTE»

B.U. KORNILOVYCH, I.A. KOVALCHUK

**SELECTIVE SORPTION
OF HEAVY METALS
AND RADIONUCLIDES
BY NATURAL
AND MODIFIED
LAYERED
SILICATES**

*«SCIENTIFIC BOOK»
PROJECT*

KYIV • NAUKOVA DUMKA • 2024

Б.Ю. КОРНІЛОВИЧ, І.А. КОВАЛЬЧУК

**СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ
І РАДІОНУКЛІДІВ
ПРИРОДНИМИ
ТА МОДИФІКОВАНИМИ
ШАРУВАТИМИ
СИЛІКАТАМИ**

*ПРОЄКТ
«НАУКОВА КНИГА»*

КИЇВ • НАУКОВА ДУМКА • 2024

Монографія присвячена розробці на підставі розвитку фізико-хімічних уявлень про механізм процесів сорбції системного підходу до цілеспрямованого регулювання сорбційних властивостей шаруватих силікатів під час їх модифікування з метою видалення сполук важких металів і радіонуклідів. Для поліпшення сорбційних властивостей зазначених мінералів, збільшення їхньої селективності, розширення сфери можливого їх застосування у природоохоронних технологіях поверхню шаруватих силікатів модифіковано із застосуванням органічних і неорганічних речовин, наночастинок активних металів тощо. Успішне цілеспрямоване регулювання властивостей поверхні шаруватих силікатів дало змогу розширити сферу застосування нових сорбційних матеріалів для очищення поверхневих, підземних й стічних вод різних типів, забруднених сполуками важких металів і радіонуклідів. Розглянуто результати практичного використання нуль-валентного заліза для очищення вод від сполук урану й доведено його ефективність на підземних активних реакційноздатних бар'єрах, споруджених поблизу хвостосховища переробки уранових руд у м. Жовті Води.

Для спеціалістів у сфері фізичної, колоїдної хімії, радіохімії, екології, а також для викладачів і студентів вишів, які спеціалізуються на кафедрах хімічного та екологічного профілю.

Р е ц е н з е н т и:

член-кореспондент НАН України В.В. ТУРОВ,
доктор технічних наук, проф. М.Д. ГОМЕЛЯ

Рекомендовано до друку вченими радами Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України (протокол № 2 від 02.02.2022 р.) і Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» (протокол № 10 від 26.09.2022 р.)

Видання здійснено за кошти Цільової комплексної програми НАН України «Наукові основи функціонування та забезпечення умов розвитку науково-видавничого комплексу НАН України»

Науково-видавничий відділ природничо-технічної літератури

Редактори Д.С. Черниш, О.І. Калашикова

ISBN 978-966-00-1902-7

© Б.Ю. Корнілович, І.А. Ковальчук, 2024

© ДП НВП «Видавництво “Наукова думка” НАН України», дизайн, 2024

ВСТУП

Забруднення навколишнього середовища сполуками важких металів і радіонуклідів набуває в останні десятиліття загрозливого характеру, особливо у промислових регіонах, у зв'язку зі збільшенням обсягів виробництва і недотриманням у значній кількості випадків існуючих екологічних норм.

Для очищення забруднених водних середовищ наразі використовується широкий спектр сучасних методів: коагуляційні, мембранні (зворотний осмос, нано- та ультрафільтрація), біологічні, фотокаталітичні, окиснювальні тощо. Однак для видалення незначних кількостей найнебезпечніших токсикантів, насамперед у разі їх вмісту в забруднених водах у слідових кількостях, найбільш ефективними є сорбційні методи, котрі поєднують високу селективність стосовно цільових сполук із достатньою продуктивністю. Серед сорбційних матеріалів особливе місце займають неорганічні сорбенти, зокрема на основі сполук кремнію, що характеризуються значною ефективністю і стабільністю при застосуванні в агресивних середовищах і за підвищених температур.

У разі потреби очищення великих обсягів забруднених вод особливого значення набувають економічні фактори, тому розробкам дешевих сорбентів приділяється достатньо уваги. Традиційно природні шаруваті силікати — глинисті мінерали — широко використовуються у різноманітних природоохоронних технологіях. Проте вони мають суттєві недоліки, серед яких найважливішим є недостатня сорбційна ємність, особливо щодо аніонних форм забруднювачів.

Для підвищення їхньої ефективності використовують різні методи модифікування поверхні із застосуванням поверхнево-активних речовин (ПАР), інтеркаляції складних неорганічних катіонів у міжшаровий простір мінералів смектитової групи, нанесення на поверхню наночастинок активних металів тощо. Застосування всіх цих методів дає можливість істотно підвищити сорбційні властивості модифікованих дисперсних мінералів, а також значно розширити сфери їх можливого застосування у природоохоронних технологіях. Так, модифікування поверхні шаруватих силікатів з використанням катіонних ПАР дає змогу ефективно сорбувати на поверхні токсиканти в їхніх аніонних

формах (сполуки хрому та урану). Створення піларованих мінералів значно підвищує їхню селективність. Розробка композиційних сорбентів на основі нанорозмірних частинок активних металів і дисперсних мінералів дає змогу отримати високореакційноздатні матеріали щодо важких металів та радіонуклідів як у катіонних, так і в аніонних формах.

Успішне цілеспрямоване регулювання властивостей поверхні шаруватих силікатів при їх модифікуванні різними методами потребує подальшого детального фізико-хімічного обґрунтування з аналізом поруватої структури одержаних сорбентів, будови активних сорбційних центрів на поверхні та механізму процесів сорбції щодо найбільш токсичних важких металів та радіонуклідів. Комплексне вирішення такої актуальної проблеми обумовлює стрімке зростання досліджень у цій галузі із застосуванням підходів фізичної та колоїдної хімії, хімії поверхні, неорганічної хімії та хімії твердого тіла.

У книзі наведено результати власних досліджень авторів з вивчення фізико-хімічних особливостей селективної сорбції важких металів та радіонуклідів (а саме урану) представниками всіх структурних типів шаруватих силікатів, модифікованих органічними та неорганічними сполуками, а також основні дані стосовно практичного використання отриманих результатів у сучасних ефективних технологіях очищення забруднених підземних вод. Упродовж останніх років ці роботи виконувались у відділі екологічної хімії Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України, на кафедрі хімічної технології кераміки і скла хіміко-технологічного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут» та знайшли практичне застосування за підтримки Українського науково-дослідного та проектно-розвідувального інституту промислової технології. Частина досліджень була проведена за фінансової підтримки Українського науково-технологічного центру.

Автори висловлюють щиру подяку колегам, які зробили суттєвий внесок у створення цієї монографії, а саме виконали синтез матеріалів: канд. хім. наук І.В. Пилипенку, канд. техн. наук В.Ю. Тобілко, канд. техн. наук Н.В. Жданюк, аспірантці А.І. Бондаревій; аналіз сорбентів: канд. хім. наук А.М. Лагуті, канд. фіз.-мат. наук Б.С. Хоменку, а також М.М. Цибі, Ю.М. Холодьку, Н.В. Столярчук, Г. Триковському; виготовлення промислово-дослідної партії залізовмісних реакційних матеріалів: канд. хім. наук Ю.Й. Кошику, канд. техн. наук В.М. Павленку, канд. техн. наук О.Л. Маковецькому, канд. техн. наук А.П. Яценку.

ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ПРИРОДНИХ І МОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ

1.1. ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ ДИСПЕРСНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ

Вивчення процесів сорбції та іонного обміну сполук важких металів і радіонуклідів на синтетичних і природних силікатних сорбентах є предметом розгляду в численних публікаціях закордонних й вітчизняних учених. Основні результати досліджень вітчизняних науковців підсумовано у низці узагальнюючих монографій І.Є. Неймарка, Д.М. Стражеска, В.В. Стрелка щодо синтезу та вивчення синтетичних силікатних сорбентів [27, 31, 46] і Ф.Д. Овчаренка, Ю.І. Тарасевича — стосовно вивчення природних сорбентів [49—51].

Основним структурним елементом шаруватих силікатів є пласкі алюмокремнекисневі пакети, що складаються з алюмокисневої сітки, з'єднаної з однією або двома кремнекисневими сітками [28]. Суттєва особливість шаруватих силікатів полягає у наявності міцних іонно-ковалентних зв'язків між атомами, що складають алюмокремнекисневі пакети, і значно більш слабких вандерваальсових і водневих зв'язків між пакетами. Ця обставина зумовлює легкість розщеплення частинок шаруватих силікатів на менші за розміром частинки аж до можливого відокремлення в полярних рідинах індивідуальних структурних пакетів [37].

Дисперсні шаруваті силікати, до яких належать глинисті мінерали, характеризуються певними властивостями, а саме:

- розмір частинок до 1—10 мкм;
- шарувата структура з нанорозміром в одному з напрямків, який становить приблизно 0,7 нм для структурних пакетів, що складаються з однієї алюмокисневої та однієї кремнекисневої сіток і близько 1,0 нм для пакетів, що складаються з однієї алюмокисневої і двох кремнекисневих сіток;
- анізотропія частинок;
- наявність у частинок різних типів поверхні: зовнішні базальні та внутрішні (міжшарові) поверхні, а також бічні грані;

- легкість зовнішнього, а також, найчастіше, внутрішнього (міжшарового) модифікування органічними та неорганічними речовинами;

- пластичність [81].

У практичному застосуванні зазвичай розрізняють чотири типи глин:

- 1) бентоніт з монтморилонітом як основним мінералом;
- 2) каоліни, що містять переважно мінерал каолініт;
- 3) палигорськіт і сепіоліт;
- 4) звичайні глини, що містять переважно іліт — смектитові змішано-шарові утворення, які широко використовуються в керамічному виробництві.

Характерною особливістю шаруватих силікатів є також добре розвинутий гетеровалентний ізоморфізм як у тетраедричних (Al^{3+} , $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$), так і в октаедричних сітках мінералів (Fe^{2+} , $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$).

Ідеалізовані формули основних глинистих мінералів наведено у табл. 1.1 [81].

Кремнекиснева сітка у структурі глинистих мінералів складається з кремнекисневих тетраедрів SiO_4 , з'єднаних між собою у нескінченний плоский лист за допомогою кожних трьох з чотирьох атомів кисню, утворюючи, таким чином, ажурну сітку з гексагональними порожнечами в ній. Алюмокиснева сітка складається з октаедрів AlO_6 , з'єднаних між собою загальними ребрами. Вільні атоми кисню кремнекисневої сітки (тетраедричні апікальні атоми) повернуті в один бік і зв'язують алюмо- і кремнекисневі сітки між собою у структурний пакет.

У мінералах каолінітового типу структурний пакет (1:1) складається з однієї алюмокисневої й однієї кремнекисневої сіток, а для мінералів смектитової групи пакет (2:1) складається з однієї алюмокисневої і двох кремнекисневих сіток.

Типовими представниками смектитів є діоктаедричні мінерали монтморилоніт і бейделіт, заряд структурних пакетів у яких обумовлений заміщеннями в октаедричній ($\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) і тетраедричній ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$) сітках відповідно. Заряд пакетів у триоктаедричних силікатах, гекториті та сапоніті, які також входять до смектитової групи, пов'язаний з відповідними заміщеннями в октаедричній ($\text{Li}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+}$) і тетраедричній ($\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$) сітках.

До мінералів, що входять до смектитової групи, належить (і має помітне практичне значення) мінерал нонтроніт, в якому октаедричні позиції зайняті атомами тривалентного заліза. Його структурна формула: $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Fe}_2) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

1.1. Особливості будови дисперсних шаруватих силікатів

Таблиця 1.1. Ідеалізовані формули основних глинистих мінералів

Заряд	Діоктаедричний вид	Триоктаедричний вид
<i>Група серпентин-каоліну</i>		
~ 0	Каолініт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Серпентин ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_2){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$
<i>Група тальк-пірофіліту</i>		
~ 0	Пірофіліт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Тальк ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
<i>Група смектиту</i>		
~ 0,2—0,6	Монтморилоніт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg})\text{O}_{10}(\text{OH})_2,$ $y\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Гекторит ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_4){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_{3-y}\text{Li}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2,$ $y\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
~ 0,2—0,6	Бейделіт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Al}_2)\text{O}_{10}(\text{OH})_2,$ $x\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Сапоніт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2,$ $x\text{M}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$
<i>Група вермикуліту</i>		
~ 0,6—0,9	Вермикуліт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Al}_{2-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{10}(\text{OH})_2,$ $(x+y)\text{M}^+$	Вермикуліт ${}^{\text{IV}}(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x){}^{\text{VI}}(\text{Mg}_{3-y}\text{Mg}_y^{3+})\text{O}_{10} \times$ $\times (\text{OH})_2, (x-y)/2\text{Mg}^{2+}$
<i>Група шарувато-стрічкових силікатів</i>		
—	Палигорськіт $(\text{Mg}_{5-y}\text{R}_y^{3+})(\text{Si}_{8-x}\text{R}_x^{3+})\text{O}_{20}(\text{OH})_2 \times$ $\times (\text{OH}_2)_4 \text{R}_{(x-y+2x)/2}^{2+} (\text{H}_2\text{O})_4$	Сепіоліт $(\text{Mg}_{8-y}\text{R}_y^{3+})(\text{Si}_{12-x}\text{R}_x^{3+})\text{O}_{30}(\text{OH})_4 \times$ $\times (\text{OH}_2)_4 \text{R}_{(x-y)/2}^{2+} (\text{H}_2\text{O})_8$

Слід зазначити, що координати тетраедричних апікальних атомів у кремнекисневих сітках шаруватих силікатів не відповідають точно координатам відповідних атомів кисню в алюмокисневих октаедричних сітках. Тому для їх сполучення в один структурний пакет тетраедричні сітки мають зазнавати значних спотворень, і порожнечі правильної гексагональної форми у них перетворюються у спотворені трикутники внаслідок розвороту елементарних тетраедрів (рис. 1.1).

Наявність у структурних пакетах шаруватих силікатів гетеро-валентного ізоморфізму обумовлює виникнення в них негативного електричного заряду. Величина цього заряду істотно відрізняється від величини заряду окремих представників шаруватих силікатів: від практично нульової для досконалих каолінітів до

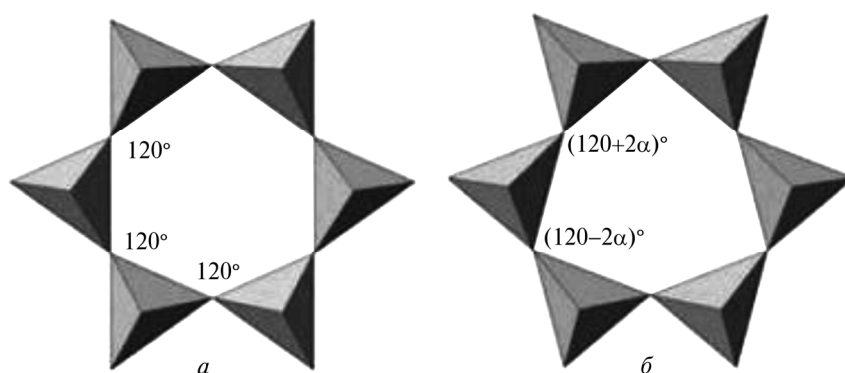


Рис. 1.1. Гексагональні порожнечі в ідеальній (а) та спотвореній (б) тетраедричних сітках

досить значної для вермикулітів (табл. 1.1). Негативний заряд пакетів компенсується обмінними катіонами, які локалізуються на поверхні силікатів. У природних зразках до складу обмінного комплексу зазвичай входять іони кальцію та магнію.

Частинки силікатних мінералів палигорськиту та сепіоліту мають характерну витягнуту паличкоподібну форму, а структура істотно відрізняється від структур інших шаруватих силікатів, тож їх відносять, як правило, до так званих шарувато-стрічкових силікатів. Для палигорськиту в англійській літературі також використано термін «атапульгіт». У шарувато-стрічкових силікатах відсутня двовимірна протяжна октаедрична сітка, а є тільки тетраедрична, до якої по черзі з двох боків приєднані магнієві октаедричні стрічки. Отже, у структурах палигорськиту й сепіоліту утворюються поздовжні канали вздовж осі u , які можуть заповнюватися молекулами води. Поперечний переріз каналів становить у палигорськиті $0,64 \times 0,37 \text{ нм}^2$, а у сепіоліті ця величина істотно більша — $1,06 \times 0,37 \text{ нм}^2$. Молекули води видаляються зі структурних каналів за підвищених температур ($150\text{--}270 \text{ }^\circ\text{C}$), проте структура мінералу не змінюється (цеолітна вода) [146].

Детальний розгляд структури шаруватих силікатів наведено у низці узагальнюючих монографій [4, 44, 55, 102].

Значні родовища шаруватих силікатів, які використовують як природні сорбенти, розміщуються, зокрема, на території України [7].

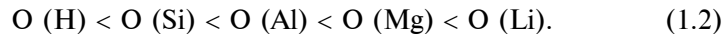
1.2. ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ

Для шаруватих силікатів характерна наявність декількох типів принципово різних за своєю природою сорбційних центрів. Це сорбційні центри на зовнішніх базальних поверхнях плоских частинок, на внутрішніх базальних поверхнях (на поверхнях у міжшаровому просторі частинок) і на бічних гранях частинок. Центри на зовнішніх і внутрішніх поверхнях обумовлені наявністю некомпенсованого негативного заряду частинок, які виникли внаслідок нестехіометричних ізоморфних заміщень у структурі мінералу. Крім останніх причиною виникнення надлишкового негативного заряду на поверхні може бути також відновлення в анаеробних умовах структурного тривалентного заліза Fe^{3+} до Fe^{2+} . Центри на бічних гранях утворюються на місцях розриву зв'язків $> Al-O-Al <$ та $\equiv Si-O-Si \equiv$ в октаедричних і тетраедричних сітках структурних пакетів [286, 304].

Найменш реакційноздатними у шаруватих силікатах є базальні поверхні, утворені кремнекислотними сітками, за відсутності у них нестехіометричних ізоморфних заміщень. Унаслідок переважно ковалентного характеру $Si-O$ -зв'язків така базальна поверхня є гідрофобною. За ступенем іонності структуроутворювальні зв'язки у шаруватих силікатах розміщуються у такий ряд [6]:



Заряд на кисневих атомах зменшується, відповідно, у такому самому порядку:



Важливу роль, що визначає реакційну здатність базальних силосанових поверхонь частинок глинистих мінералів, відіграють дитригональні лунки на них. Їхній діаметр становить 0,26 нм, і вони оточені кільцем із шести атомів кисню, які мають вільні електронні пари. Ця структурна особливість дає можливість характеризувати дитригональні лунки як дуже м'які льюїсівські основи, котрі можуть взаємодіяти з молекулами води [304].

Гідрофільність поверхні збільшується по мірі зростання ступеня нестехіометричних ізоморфних заміщень у структурних пакетах мінералів, обумовлених наявністю обмінних катіонів, які створюють поляризувальну дію на поверхневі кисневі атоми. Гідрофільність поверхні також може збільшуватися внаслідок при-

сутності на ній гідроксильних груп, як у каолініті, або дефектів різного роду [286].

Залежно від ступеня ізоморфних заміщень у структурних сітках відстань між центрами негативного заряду на силоксанових поверхнях глинистих частинок змінюється від 0,9 до 1,35 нм (1,2—1,8 мкм/м²). Для базальних поверхонь, які лежать одна проти одної при накладанні алюмосилікатних пакетів у щільноупаковані пласкі агрегати, щільність ефективного поверхневого заряду збільшується приблизно у 2 рази, а відстані між центрами зменшуються до 0,65—0,85 нм. За наявності ізоморфних заміщень в октаедричному шарі (в основному це заміщення $Mg^{2+} \rightarrow Al^{3+}$) негативний заряд локалізується на поверхні обох боків структурного алюмокремнекисневого пакета, а у разі таких заміщень у тетраедричному шарі (в основному $Al^{3+} \rightarrow Si^{4+}$) — тільки на одному боці. При цьому щільність поверхневого заряду в останньому випадку є істотно вищою, а його площа — меншою (діаметр відповідної окружності — приблизно 0,3 нм). Якщо є заміщення в октаедричній сітці, навпаки, щільність поверхневого заряду нижча, а його площа більша (діаметр відповідного кола приблизно 0,7 нм). Найбільш поширеними катіонами, які входять до складу обмінного комплексу природних глин, є іони Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} та Na^{+} .

Для поверхонь октаедричних сіток, які утворюють базальні поверхні в частинках глинистих мінералів каолінітової групи, характерний великий ступінь гідрофільності внаслідок присутності на них структурних гідроксильних груп.

Найбільшу реакційну здатність мають гідроксильні групи на бічних гранях, які утворюються на місцях «розірваних» хімічних зв'язків $> Al-O-Al < \equiv Si-O-Si \equiv$ в октаедричних і тетраедричних сітках. Групи на бічних гранях легко вступають у хімічні реакції з різними органічними і неорганічними речовинами. За зміни рН вони можуть приєднувати або відщеплювати протони і, відповідно, змінювати заряд бічних граней від позитивного у кислому середовищі до негативного — у лужному. Така залежність заряду бічних граней частинок від рН визначає характер процесів структуроутворення у розбавлених і концентрованих глинистих дисперсіях і можливості регулювання їхніх структурно-механічних властивостей у широких межах [54].

Перебіг процесів структуроутворення значною мірою також залежить від складу обмінного комплексу, який впливає на товщину подвійного електричного шару біля поверхні глинистих

частинок та їхні електроповерхневі властивості. Значення ζ -потенціалу для зразків каолінових глин зростають по мірі збільшення ступеня гідратації обмінних катіонів і для Са-, Н-, Mg-, Na-, природної глини та глини, обробленої ПАР, становлять 10, 20, 40, 80, 30 і 135 мВ відповідно [54].

У зв'язку з принципово різною природою реакційної здатності базальних поверхонь частинок глинистих мінералів і їхніх бічних граней важливим питанням є кількісне співвідношення між їхніми розмірами. З кристалографічних даних можна визначити площу базальних поверхонь елементарних алюмокремнекисневих пакетів. Виходячи з параметрів триклинної елементарної комірки (розміри a і b і кут γ між векторами a і b) отримуємо для каолініту $1070 \text{ м}^2/\text{г}$ ($a \times b = 0,515 \times 0,894 \text{ нм}$, $\gamma = 89,8^\circ$), гідрослюди — $720 \text{ м}^2/\text{г}$ ($a \times b = 0,520 \times 0,900 \text{ нм}$, $\gamma = 90,0^\circ$) і монтморилоніту — $720\text{—}790 \text{ м}^2/\text{г}$ ($a \times b = 0,518 \times 0,898 \text{ нм}$, $\gamma = 90,0^\circ$). Зміни у значеннях питомої поверхні монтморилоніту пов'язані з істотними відмінностями в хімічному складі для різних типів цього мінералу [329].

З огляду на правильну гексагональну форму частинок, їхній діаметр 50 нм, а також товщину для каолінітового структурного пакета типу 1 : 1, що дорівнює 0,7 нм, і монтморилонітового структурного пакета типу 2 : 1, яка дорівнює 0,95—1,0 нм, отримуємо, що згідно з наведеними вище наближеними оцінками площа базальних поверхонь у 20—30 разів перевищує площу бічних граней [329].

Відмінною особливістю глинистих мінералів смектитової групи є їхня здатність до внутрішньокристалічного набухання, тобто до розсування алюмокремнекислотних пакетів вздовж осі z . При цьому можлива повна втрата зв'язків між ними у разі наявності в обмінних позиціях сильно гідратованих катіонів Na^+ і Li^+ . Базальні міжплощинні відстані типових монтморилонітів і вермикулітів з різним складом обмінного комплексу (за даними рентгенографічного аналізу) наведено у табл. 1.2 [29].

Значення ємності катіонного обміну (КОЄ) при рН 7, теплоти змочування водою дегідратованих при 200°C зразків Q , питомої поверхні S за парами гексану та розміру частинок d (за даними електронної мікроскопії деяких глинистих мінералів) підсумовано у табл. 1.3 [50]. Структурні формули глинистих мінералів, які розглядаємо, наведені нижче.

Таблиця 1.2. Базальні міжплощинні відстані (d , нм) монтморилонітів і вермикулітів

Мінерал	Обмінні катіони			
	Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Ba ²⁺
Монтморилоніт: занурений у воду, насичений ети- ленгліколем, гліцерином	1,90—2,00 1,69—1,71 1,76—1,78	1,92 1,69—1,71 1,76—1,78	1,89 1,69—1,71 1,76—1,78	1,55 1,69—1,71 1,76—1,78
Вермикуліт: занурений у воду, насичений ети- ленгліколем, гліцерином	1,48 1,61—1,63 1,43—1,48	1,48 1,43; 1,63 1,43	1,54 1,61—1,63 1,43; 1,76	1,54 1,60—1,62 1,76

Таблиця 1.3. Фізико-хімічні характеристики деяких шаруватих і шарувато-стрічкових силікатів

Мінерал	КОЕ, мг-екв/г	Q , Дж/г	S , м ² /г	d , мкм
Монтморилоніт пижевський (Ca _{0,19} Na _{0,06} K _{0,01}) _{0,26} (Al _{1,47} Mg _{0,50} Fe _{0,08} ³⁺ Fe _{0,01} ²⁺) _{2,06} [(Si _{3,94} Al _{0,06}) _{4,0} O ₁₀](OH) ₂ · 3,7H ₂ O	1	149	36	0,05—0,5
черкаський (Ca _{0,12} Na _{0,03} K _{0,03}) _{0,18} (Al _{1,39} Mg _{0,13} Fe _{0,44} ³⁺) _{1,96} [(Si _{3,88} Al _{0,12}) _{4,0} O ₁₀](OH) ₂ · 2,6H ₂ O	0,71	101	60	0,05—0,3
Вермикуліт ковдорський (Mg _{0,41} Ca _{0,06} Na _{0,01} K _{0,04}) _{0,52} (Mg _{2,62} Fe _{0,34} ³⁺ Fe _{0,04} ²⁺) _{3,0} [(Si _{2,81} Al _{1,19}) _{4,0} O ₁₀](OH) ₂ · 3,2 H ₂ O	1,60	194	14	1,5—2,0
Каолініт глухівський (Mg _{0,01} Ca _{0,0025} Na _{0,005} K _{0,005}) _{0,01} (Al _{1,93} Fe _{0,01} ³⁺ Ti _{0,05})(Si _{1,915} Al _{0,085}) ₅ O ₅ (OH) ₄	0,01	5,5	10	1,0—1,5
глуховецький (Mg _{0,01} Ca _{0,0025} Na _{0,005} K _{0,005}) _{0,01} (Al _{1,93} Fe _{0,01} ³⁺ Ti _{0,05})(Si _{1,915} Al _{0,085}) ₅ O ₅ (OH) ₄	0,25	40	60	0,02—0,5
Гідрослюда черкаська [Ca _{0,08} K _{0,82} (H ₃ O) _{0,11}] _{1,0} (Al _{0,71} Mg _{0,53} Fe _{0,65} ³⁺ Fe _{0,12} ²⁺) _{2,0} [(Si _{3,50} Al _{0,50}) _{4,0} O ₁₀](OH) ₂ · 1,5 H ₂ O	0,26	59	125	0,05—0,1
Палигорськіт черкаський (Al _{1,49} Fe _{0,83} ³⁺ Mg _{1,54}) _{2,06} [(Si _{7,43} Al _{0,58}) _{8,0} O ₂₀] · (OH) ₂ _{3,15}	0,24	156	153	0,01—0,2

Ємність іонного обміну глинистих мінералів обговорено у підрозділі 2.2 при аналізі їхніх сорбційних властивостей.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ

2.1. СОРБЦІЯ НЕЗАРЯДЖЕНИХ І ЗАРЯДЖЕНИХ ОРГАНІЧНИХ МОЛЕКУЛ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ

Особливою рисою процесів сорбції органічних речовин дисперсними шаруватими силікатами на відміну від неорганічних сорбентів із жорстким структурним каркасом, такими як силікагель, є можливість збільшення міжшарового простору глинистих мінералів у процесах сорбції органічних молекул (інтеркаляція). При цьому розширення міжшарового простору можливе не тільки для мінералів смектитової та вермикулітової груп, для яких розсування структурних пакетів відбувається навіть у водному середовищі при сорбції молекул води. Збільшення міжшарового простору може відбуватися при сорбції низки органічних молекул також у мінералів каолінової групи, які характеризуються досить жорсткою структурою [207].

Виходячи з особливостей комплексної взаємодії між структурними пакетами у каолініті (водневі зв'язки, диполь—дипольна взаємодія поряд із силами Ван-дер-Ваальса) органічні речовини, які можуть проникати в його структуру, умовно ділять на три групи.

1. Речовини, які можуть утворювати водневі зв'язки, такі як гідразин, сечовина, формаїд. Для розриву водневих зв'язків між шарами у складі цих молекул мають бути як донорні, так і акцепторні групи: карбонільні, амідні й інші.

2. Сполуки з високим дипольним моментом, такі як диметилсульфоксид і піридин-N-оксид.

3. Калієві, рубідієві, цезієві й амонієві солі коротколанцюгових жирних кислот. Причина, за якою ця група речовин може інтеркалювати структуру каолініту, на теперішній час залишається до кінця не з'ясованою.

Умови перебігу реакцій взаємодії каолініту з деякими органічними речовинами наведено у табл. 2.1 [207].

Порівняно з каолінітом процеси інтеркаляції глинистих мінералів смектитової та вермикулітової груп відрізняються значно

Таблиця 2.1. Характеристики деяких органокаолінітових комплексів

Органічна молекула	Базальна відстань, нм	Умовні реакції
Вихідний каолінит	0,71	—
Формамід	1,01	4 дні, 60 °С
Гідразин гідрат	1,04	1 день, 60 °С
Сечовина	1,07	8 днів, 60—110 °С
N-метилформамід	1,08	2 дні, 60 °С
Диметилсульфоксид	1,12	10 год, 50 °С
	1,12	20 хв, 150 °С
Ацетат калію	1,40	1 день, 65 °С, рН 8
Ацетат амонію	1,41	20 днів, 20 °С, рН 8—9

більшою розмаїтістю. Полярні молекули таких органічних речовин, як спирти, аміни, кетони, альдегіди та нітрили, здатні утворювати відповідні комплекси з цими мінералами. До того ж для великих молекул процеси інтеркаляції можуть відбуватися у кілька стадій за участю на перших етапах менших за розміром полярних молекул. Так, інтеркаляція порівняно невеликих молекул етанолу в структуру Са-монтморилоніту може бути використана для ініціювання реакцій проникнення великих за розміром молекул бутанолу або гексанолу. Комплекси з етанолом потім можна використати для отримання сполук з довголанцюговими молекулами, що містять до 18 атомів вуглецю. Механізм реакцій інтеркаляції смектитів різними органічними речовинами детально обговорено у низці нещодавно опублікованих оглядів [118, 119, 196, 207].

Глинисті мінерали смектитової групи легко вступають в реакції іонного обміну з органічними катіонами. Крім електростатичної взаємодії механізм адсорбції включає вандерваальсові сили між молекулами адсорбату та силікатною поверхнею, а також між самими адсорбованими органічними молекулами.

Найбільше практичне значення мають реакції з алкіламонієвими похідними. Важливу роль у процесах адсорбції відіграє взаємодія кисневих атомів дитригональних лунок на поверхні шаруватих силікатів з $-\text{NH}_3^+$ -групами алкіламонієвих іонів, що сорбуються. При локалізації електричного заряду в тетраедричних сітках мінералу спостерігається комбінований ефект прояву кулонівських сил і водневих зв'язків, який обумовлює можливість поглиблення $-\text{NH}_3^+$ -груп молекул адсорбату в дитригональні лунки і посилення адсорбційної взаємодії.

У зв'язку з недостатньою у низці випадків розчинністю у воді алкіламонієвих сполук реакції часто проводять у водно-спиртових середовищах. Реакції отримання алкіламонієвих комплексів можливі також у твердій фазі при диспергуванні відповідних реагентів [207].

Реакції іонного обміну міжшарових неорганічних катіонів на алкіламонієві використовуються для кількісного визначення заряду структурних пакетів смектитів і вермикулітів. Розташування у міжшаровому просторі органічних катіонів залежить як від довжини їхніх вуглеводневих радикалів, так і від заряду структурних пакетів і місця їхньої локалізації (у тетраедричній або октаедричній сітці мінералу).

Прикладом впливу заряду шару на розташування у міжшаровому просторі органічних молекул є сорбція іона бутиламонію. Для характерного за складом монтморилоніту з Вайомінгу (заряд половинної структурної комірки становить 0,33 і локалізований в октаедричній сітці) і двох різновидів вермикулітів з різними зарядами (заряди половинної структурної комірки становлять 0,72 і 0,95, локалізовані в тетраедричній сітці) спостерігаються три типи розташування органічних катіонів. Для низькозарядного монтморилоніту вони розміщені паралельно силікатній поверхні, базальний рефлекс d становить в цьому випадку 1,35 нм. У зразків вермикуліту із середнім за величиною зарядом катіони також розташовані паралельно поверхні, однак молекула повернута на 120° уздовж C_1-C_2 -зв'язку для збільшення взаємодії — NH_3^+ -груп іона з атомами кисню поверхневих дитригональних лунок. Базальний рефлекс d при цьому незначно зменшується до 1,32 нм. Для вермикуліту з найбільшим зарядом спостерігається вертикальна орієнтація катіонів у міжшаровому просторі з максимальним наближенням кінцевих — NH_3^+ -груп іона до поверхневих атомів кисню і з кутом нахилу вуглеводневого радикала до поверхні 55° . Базальний рефлекс d при цьому становить 1,47 нм.

Органічні катіони з різною довжиною вуглеводневого радикала утворюють таку залежність: для катіонів із малою довжиною вуглеводневого ланцюга спостерігається утворення у міжшаровому просторі моношарів, а катіони з більшою довжиною ланцюга формують подвійні шари з радикалами, розташованими вздовж пласких поверхонь структурних пакетів (рис. 2.1).

Базальна відстань становить для моношару приблизно 1,4 нм, для бішару близько 1,8 нм. Тришарові міжшарові структури

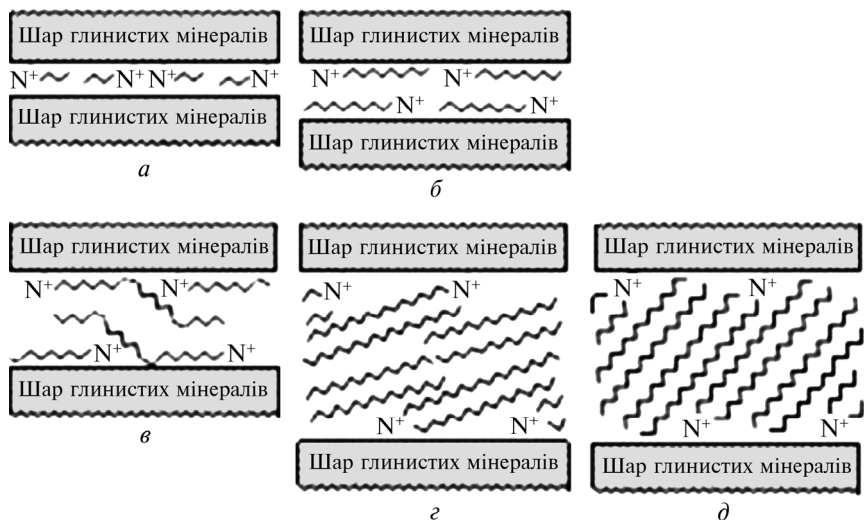


Рис. 2.1. Розташування іонів алкіламонію у міжшаровому просторі смектитів: *a* — моношари; *б* — двошари; *в* — псевдотримолекулярні шари; *г, д* — парафінові композиції іонів діалкіламонію з різними кутами нахилу алкільних ланцюгів

утворюються для смектитів з великими органічними катіонами. Базальна відстань для них становить близько 2,2 нм. Щільна парафіноподібна упаковка органічних катіонів у міжшаровому просторі спостерігається для четвертинних алкіламонієвих іонів із двома вуглеводневими ланцюгами в молекулі або більше.

Комплекси смектитів з довголанцюговими катіонами (12 атомів вуглецю в ланцюзі або більше) можуть розшаровуватися в органічних рідинах аж до окремих структурних пакетів, утворюючи тиксотропні гелі. Максимальне набухання спостерігається в органічних рідинах, таких як бензонітрил і нітробензол, які поєднують досить високу полярність зі значними оргонофільними властивостями. Для неполярних рідин набухання посилюється в разі невеликих добавок у них полярних компонентів — спиртів, ефірів або альдегідів.

Інтеркаляція неполярних органічних речовин у структуру шаруватих силікатів включає два основні механізми: взаємодія з обмінними катіонами з утворенням поверхневих координаційних сполук і утворення водневих зв'язків атомів кисню тетраедричних сіток з —ОН⁻ і —NH-групами молекул адсорбату. При цьо-

му внесок того чи іншого механізму в сорбційний процес залежить від природи молекул адсорбату і типу обмінних катіонів. Слід зазначити, що роль водневих зв'язків при інтеркаляції неполярних речовин стає значною тільки у разі локалізації структурного заряду в тетраедричних сітках мінералів.

На процеси сорбції органічних речовин істотно впливає гідратація глинистих мінералів. Когезійні сили між сусідніми алюмосилікатними пакетами у структурі останніх суттєво послаблюються за наявності молекул води в міжшаровому просторі, що істотно полегшує процеси інтеркаляції молекул сорбату. При цьому молекули сорбату можуть витіснити молекули води з координаційної сфери обмінних катіонів за одним з таких механізмів залежно від відносних енергій їх гідратації:

- 1) заміна молекул води безпосередньо у ближній координаційній сфері обмінних катіонів;
- 2) заміна молекул води у другій координаційній сфері обмінних катіонів з утворенням зв'язувальних містків через молекули води першої координаційної сфери;
- 3) перенесення протона від обмінних катіонів, якщо у складі обмінного комплексу є іони H^+ або NH_4^+ .

Утворення координаційних зв'язків з обмінними катіонами виявлено для широкого кола органічних речовин, таких як спирти, аміни, нітрили, сечовина й аміді, піридин та інші.

Наявність у структурі мінералів із шарувато-стрічковою структурою палигорськіту та сепіоліту цеолітоподібних каналів обумовлює можливість у них сорбції чималих органічних молекул. Так, молекули метиленового блакитного (молекулярні розміри $1,7 \times 0,76 \times 0,32 \text{ нм}^3$), поліетиленгліколю, акридину можуть проникати у цеолітні канали. Навіть пласкі молекули природного індиго здатні міцно фіксуватися у внутрішніх структурних каналах палигорськіту і сепіоліту.

Канали на зовнішній поверхні паличкоподібних частинок цих мінералів, крім внутрішньокристалічних каналів, також можуть робити внесок у процеси сорбції органічних молекул. Для останніх характерним є близькість розмірів і конфігурації молекул з розмірами зовнішніх каналів. Так, досягнуто хорошого поділу парафін-нафтових сумішей у пентані на колонках, заповнених палигорськітом.

Особливу увагу останнім часом привертають реакції глинистих мінералів з високомолекулярними сполуками у зв'язку з перс-

пективами використання композиційних наноматеріалів на їх основі у ряді нових високотехнологічних сфер. Крім композитів полімер/глинистий мінерал, які традиційно використовують у будівельній індустрії, побутовій техніці, виробництві наповнених гумових виробів, при бурінні свердловин на нафту і газ тощо, нові нанокompозити можуть застосовувати як ефективні біоматеріали, каталізatori, іоноселективні мембрани, електрохімічні сенсори і біосенсори, глино-полімерні нанокompозитні плівки, у технології збереження навколишнього середовища [119, 196].

Відмінною рисою набухаючих мінералів смектитової групи є можливість утворювати не тільки досить міцні зв'язки з довголанцюговими полімерними молекулами на зовнішній поверхні частинок, а й інтеркаляції молекул полімеру в структуру мінералів. При цьому полімерні молекули можуть розміщуватись у міжшаровому просторі в розгорнутому вигляді, формуючи міцні контакти з однією (у разі утворення бішару) або двома (у разі утворення моношару) тетраедричними сітками алюмокремнекисневих пакетів. Міжплощинні відстані для деяких сполук монтморилоніту, що при цьому утворюються, наведено у табл. 2.2 [207].

Аналіз цієї великої кількості реакцій взаємодії шаруватих силікатів з високомолекулярними сполуками, незважаючи на всезростаючі сфери їх можливих практичних застосувань, не входить до кола питань цього огляду і тому не розглянутий.

Таблиця 2.2. Міжплощинні відстані Na- і Ca-монтморилоніту, інтеркальованого деякими нейтральними полімерами

Полімер	Катіон	Міжплощинна відстань, нм	
		У розчині	Висушений
Полівініловий спирт	Na ⁺	Дифузний рефлекс	1,36
	Ca ²⁺	1,9—2,0	1,48
Полівініловий спирт (у присутності борної кислоти)	Na ⁺	Дифузний рефлекс	4,0
Поліетиленоксид	Na ⁺	1,78—1,87	1,75
	Ca ²⁺	1,7—2,2	1,73
Поліетилен-пропілен оксид	Na ⁺	1,83	1,37
Полівінілпіролідон	Na ⁺	Дифузний рефлекс	2,75—2,85
	Ca ²⁺	1,88—1,96	1,70—1,92
Декстран	Na ⁺	—	1,76
	Ca ²⁺	—	1,43
Полісахариди	Na ⁺	1,6	1,47
	Ca ²⁺	1,4	1,37

2.2. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ

У підрозділі 1.2 частково показано, що іонний обмін у шаруватих силікатах визначається двома факторами. Це насамперед наявність нестехіометричних ізоморфних заміщень в алюмокремнекисневих пакетах, що обумовлює виникнення заряду на їхній зовнішній поверхні та в міжшаровому просторі. При цьому іони лужних і лужноземельних металів легко вступають в кількісні реакції іонного обміну. Винятком є іони великих розмірів, такі як іони калію, які можуть заглиблюватися у дитригональні лунки на базальних поверхнях пакетів ілітових і слюдистих мінералів і міцно фіксуватися в них.

Для мінералів слюдисто-сметитової групи, які становлять найбільший інтерес з точки зору їхніх сорбційних властивостей, елементарна комірка містить дві формульні одиниці $(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{10}$ і має розміри a і b у площині шарів. Водночас для монтморилонітів з типовим зарядом шару від 0,2 до 0,4 одиниць заряду на формульну одиницю середній заряд 0,3 одиниці відповідає поверхневій густині заряду $0,10 \text{ Кл/м}^2$. Значення заряду шарів $(x + y)$, поверхневої густини заряду σ_0 і еквівалентної площі поверхні A_c наведено у табл. 2.3 [206].

Іншим фактором, який відповідає за іонний обмін у силікатах, є «розірвані» хімічні зв'язки на бічних гранях структурних пакетів.

Таблиця 2.3. Електроповерхневі властивості глинистих мінералів 2 : 1

Мінерал	M^*	$(x + y)$ заряд/формульна одиниця	σ_0 , Кл · м ⁻²	ab , нм ²	A_c^{**} , нм ² /заряд
Біотит	455	1,0	0,326	0,492	0,246
Мусковіт	390	1,0	0,343	0,467	0,234
Вермикуліт	390	0,8	0,259	0,495	0,309
	390	0,6	0,194	0,495	0,412
Бейделіт	360	0,5	0,172	0,466	0,466
Монтморилоніт	362	0,4	0,137	0,466	0,583
	362	0,3	0,103	0,466	0,777
	362	0,2	0,069	0,466	1,165
Гекторит	380	0,23	0,076	0,482	1,048

* Молекулярна маса формульної одиниці $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

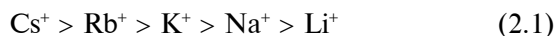
** Площа поверхні, що припадає на моновалентний міжшаровий катіон: $A_c = ab/2(x + y)$.

На відміну від іонного обміну на базальних поверхнях, процеси обміну на бічних гранях залежать від рН і іонної сили рідкої фази. Частка іонообмінної здатності, що припадає на бічні грані, різниться для різних глинистих мінералів залежно від відносної площі їх поверхні, що становить від 10 до 20 %. Для досконалих каолінітів, які характеризуються малим ступенем ізоморфних заміщень у структурі, іонний обмін практично повністю визначається сорбційними центрами на бічних гранях.

Значення обмінної ємності для найбільш характерних шаруватих силікатів подано нижче [82, 93]:

Мінерал	Обмінна ємність, мг-екв/100 г
Каолініт	3—15
Галуазит 2H ₂ O	5—10
Галуазит 4H ₂ O	40—50
Монтморилоніт	70—120
Вермикуліт	130—210
Іліт (гідрослюда)	10—40
Слюда (біотит, мусковіт)	до 5
Хлорит	10—40
Сепіоліт, палигорськіт	20—30

Для глинистих мінералів характерна підвищена селективність відносно великих за розміром лужних і лужноземельних катіонів. Для смектитів ця залежність виражається рядами:



і



Слід зазначити, однак, що у разі гетеровалентного іонного обміну двовалентні іони переважно заміщають одновалентні. Висока селективність глинистих мінералів щодо іонів цезію також властива тільки сорбційним центрам на базальних поверхнях, тоді як селективність за цезієм для поверхневих —ОН-груп на бічних гранях є значно нижчою. Селективність глинистих мінералів також зменшується зі збільшенням ступеня заповнення поверхні катіоном, що заміщує [82].

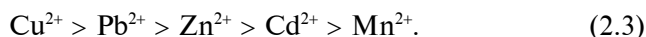
Характерним для іонного обміну на глинистих мінералах є гістерезис. Запропоновані до теперішнього часу якісні моделі цього явища включають низку основних чинників: тип мінералу, ступінь його гідратації та концентрацію електроліту, однак потребують подальшого розвитку [345].

Крім обміну катіонів глинистих мінералів, проте у значно меншому ступені, шаруватим силікатам властивий і аніонний обмін. Він зазвичай не перевищує 10 % катіонного обміну. Причинами аніонного обміну можуть бути [54, 82]:

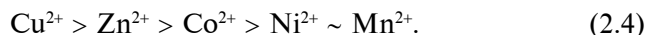
- 1) електростатична взаємодія з позитивно зарядженими іонообмінними центрами на бічних гранях структурних пакетів;
- 2) обмін із структурними гідроксильними групами на базальних поверхнях мінералів каолінітової групи;
- 3) іонний обмін з полівалентними комплексними катіонами, що включають до складу різні аніони.

При адсорбції іонів важких металів і радіонуклідів, які утворюють малорозчинні сполуки у водних розчинах, часто важко провести грань між процесами власне адсорбції та поверхневого осадоутворення [138, 303]. Осади на поверхні сорбентів можуть формуватися за ступеня заповнення, значно нижчого від ємності моношару, та в діапазоні рН, нижчому від термодинамічних умов початку утворення гідроксидів металів у часовому діапазоні менше кількох десятків хвилин.

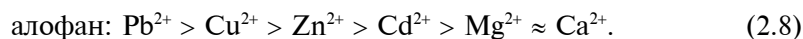
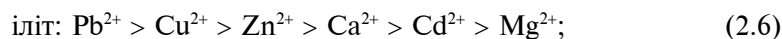
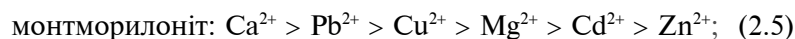
Ряди селективності глинистих мінералів стосовно деяких важких металів відповідають послідовності [205]



Запропоновано також близьку закономірність [324]:



Розташування важких металів у наведених рядах приблизно відповідає константам гідролізу цих елементів, що вказує на важливу роль утворення гідроксокомплексів у процесах сорбції. На підставі аналізу великої кількості експериментальних даних ряди селективності конкретизовано для окремих глинистих мінералів [61, 175]:



Для кількісного опису процесів адсорбції іонів важких металів і радіонуклідів із розчинів на мінеральних сорбентах широко застосовуються рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна—Радускевіча та низка інших [66, 222].

В останні роки на підставі сучасних уявлень колоїдної хімії та хімії поверхні, а також хімії комплексних сполук розроблено нові підходи до опису процесів сорбції на поверхні неорганічних сорбентів [184, 208, 310]. Процеси сорбції при цьому розглядаються з точки зору утворення на поверхні внутрішньо- та зовнішньосферних комплексів іонів металів з поверхневими функціональними групами з урахуванням впливу на ці процеси подвійного електричного шару (ПЕШ).

У рамках такого підходу розроблено низку електростатичних моделей комплексоутворення на поверхні, які розрізняються особливостями будови ПЕШ. Найпростішою є модель подвійного електричного шару постійної ємності (Constant Capacitance Model, CCM), в якій протиіони ПЕШ розташовані у вигляді щільного шару аналогічно пласкому конденсатору. Для моделі дифузного подвійного електричного шару (Diffuse Double Layer Model, DDLM) розподіл протиіонів прийнято як такий, що має розмиту (дифузну) будову. В основній моделі Штерна (Basic Stern Model, BSM) розглянуто складну триплощинну будову ПЕШ. І нарешті, у будові тришарової моделі ПЕШ (Triple Layer Model, TLM), яку поряд з моделлю постійної ємності найбільш широко застосовують на даний час для опису сорбційних рівноваг у мінеральних системах, також закладено три площини: площину потенціалвизначальних і міцно адсорбованих іонів; площину слабоадсорбованих іонів і площину дифузного шару. Різні аспекти успішного застосування моделей поверхневого комплексоутворення підсумовано у великій кількості оглядових праць на прикладах систем на основі кремнезему [57], оксидів—гідроксидів алюмінію, заліза тощо [132, 184], глинистих мінералів [77, 198, 212], складних мінеральних асоціацій [16].

Слід, однак, підкреслити, що аналіз сорбційних процесів з використанням зазначених моделей не дає можливості дійти однозначних висновків щодо механізму сорбції на поверхні мінеральних оксидів, тобто висновки мають лише допустимий характер. Необхідною умовою для прийняття рішення про той чи інший механізм сорбції є залучення спектральних або додаткових експериментальних даних про будову поверхневих комплексів. Крім того, електростатичні моделі не торкаються розгляду можливості поверхневого осадоутворення, що особливо важливе для мінеральних систем, які включають сполуки малорозчинних важких металів і радіонуклідів [138, 303].

МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ

3.1. КИСЛОТНА, МЕХАНОХІМІЧНА Й ТЕРМІЧНА АКТИВАЦІЯ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ

Для підвищення сорбційної здатності шаруватих силікатів широко застосовуються різноманітні методи фізичного та хімічного модифікування поверхні з метою подальшого їх використання в різних галузях промисловості. Найпоширенішими є кислотна, механохімічна активація та гідротермальна обробка, тобто термічна активація, модифікування поверхні органічними речовинами, отримання піларованих глинистих мінералів, модифікування поверхні нанодисперсними порошками металів, хімічне прищеплення на поверхні складних комплексних сполук та інші методи. Нижче коротко згадано деякі особливості використання методів кислотної, механохімічної активації та гідротермальної обробки, а також хімії привитих поверхневих сполук шаруватих силікатів, оскільки ці питання не є предметом подальшого розгляду в розділах, присвячених експериментальним дослідженням.

У промисловому використанні глини як сорбуючих матеріалів однією з найпростіших технологічних операцій підвищення їх поверхневої активності є кислотна активація. При цьому реагентами слугують дешеві мінеральні кислоти HCl і H_2SO_4 [34, 192].

У результаті обробки кислотами насамперед руйнуються октаедричні сітки шаруватих силікатів. Кінцевим продуктом за жорстких умов обробки (високі концентрація кислоти та температура обробки) і достатньої тривалості процесу завжди є високопористий аморфний кремнезем, незалежно від того, які саме мінерали піддаються обробці: триоктаедричні та діоктаедричні смектити, іліт-смектитові змішаношарові глини, сепіоліт і палігорськіт [34, 192].

Механізм руйнування кристалічної структури силікатів за кислотної активації включає на першій стадії іонний обмін поверхневих катіонів на протони кислот. Н-форми глинистих мінералів, однак, є нестабільними та зазнають подальших трансформа-

цій, навіть після їх отримання у досить м'яких умовах, після висушування відповідних суспензій та зберігання протягом декількох днів. Подібні зміни, наприклад, мають місце у глинистих ґрунтах після випадання так званих кислотних дощів. Подальша «атака» поверхневими протонами, насамперед октаедричних сіток мінералів, призводить до їх руйнування та переходу з них у розчин іонів алюмінію, магнію і заліза.

Важливим результатом кислотної обробки глинистих мінералів (з позиції їх подальшого застосування у каталізі та сорбційних технологіях) є розвиток їхньої мезо- та мікропористої структури. Отримані пористі гетероструктури з підвищеною кислотністю на основі монтморилоніт-палигорськітових глин мають значну каталітичну активність, використовуються як носії каталізаторів, а також є перспективними сорбентами при очищенні забруднених вод від різних токсикантів [192].

Тонке диспергування — одна з основних технологічних операцій у силікатній промисловості та при переробці мінеральної сировини. Розробка та застосування енергонапружених агрегатів (дезінтегратори, відцентрово-планетарні млини та ін.) у процесах подрібнення твердих тіл дають можливість не тільки забезпечувати високу дисперсність кінцевих продуктів, а й значною мірою впливати на концентрацію та характер поверхневих дефектів. Ця обставина обумовлює широкі перспективи застосування механохімічної активації у технології каталізаторів і в сорбційних процесах [20, 46].

У шаруватих силікатах через малу жорсткість їхнього структурного каркаса навіть при порівняно невеликих за енергією впливах і тривалості експозиції відбуваються значні їх зміни. Останні зачіпають не лише питому поверхню матеріалу, що подрібнюється, а й його пористу структуру та проявляються також у більш глибоких деформаціях самих тетраедричних і октаедричних сіток елементарних алюмосилікатних пакетів.

Так, для мінералів каолінітової групи на перших стадіях процесів диспергування спостерігається зменшення індексу впорядкованості Хінклі, який використовується при описі регулярності розташування алюмосилікатних пакетів у структурі. Надалі зміни можуть проявлятися у зміщенні кремнекислотних тетраедрів і алюмокисневих октаедрів структурних сіток один щодо одного. І нарешті, при тривалому енергонапруженому впливі глибокі перетворення можуть відбуватись у самій октаедричній сітці. Вони супроводжуються частковою дегідроксилізацією мінералу та

зниженням координації шість за киснем атомів алюмінію з імовірним формуванням спотворених поліедрів $[\text{AlO}_5]$. Аналогічні структурні зміни фіксуються також в інших шаруватих силікатах: монтморилоніті, пірофіліті, палигорськіті [20].

У процесі механохімічної активації суттєвих змін зазнає пориста структура шаруватих силікатів. При цьому зміни стосуються як первинної пористості, зумовленої структурою самих мінералів, так і вторинної пористості в агрегатах з глинистими частинками. Зміни у мікропористості мінералів смектитової групи пов'язані з глибокою перебудовою їхніх алюмокремнекисневих сіток, аж до втрати структурними пакетами, що розширюються, здатності до набухання.

Прикладом впливу механохімічної обробки на сорбційні властивості силікатів є значне зростання сорбції радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr активованих зразків каолініту, монтморилоніту і палигорськіту (табл. 3.1).

Для глинистих мінералів характерною рисою є підвищена селективність по відношенню до великих катіонів лужних металів. Це пов'язане із проявом структурного фактора у процесах сорбції, який обумовлений наявністю на поверхні кремнекисневих сіток пропорційних з параметрами великих катіонів дитригональних лунок. Тонке диспергування повітряно-сухих зразків цих мінералів приводить до збільшення відносного внеску бічних граней в їх питому поверхню і формування так званих «розпушених» бічних граней (frayed edges). Площа легкодоступних для іонів ^{137}Cs , що сорбуються, ділянок поверхні у міжшаровому просторі мінералів поблизу бічних граней при цьому зростає, що і приводить до збільшення величин сорбції [49].

Поряд з процесами подрібнення термічна обробка при різних температурах (сушка, дегідроксилізація, високотемпературний випал) є однією з ключових операцій у технології силікатів. Процеси сушіння зазвичай включають втрату механічно затиснутої, капілярно й адсорбційно зв'язаної води та відбуваються у діапазоні до $200\text{ }^\circ\text{C}$. Дегідроксилування глинистих мінералів, що супроводжується частковою перебудовою структури, має місце у діапазоні температур $400\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. У разі високотемпературного випалу відбувається глибока перебудова структури мінералів з формуванням нових аморфних і кристалічних фаз [41, 54].

Макро- та мезопористість глинистих мінералів значною мірою обумовлюються вмістом у них різних видів зв'язаної води. При її

Таблиця 3.1. Сорбція радіонуклідів ^{137}Cs та ^{90}Sr механоактивованими каолінітом, монтморилонітом і палигорськітом

Мінерал	τ , год	Ступінь активації структури	$S_{\text{шт}}$, м ² /г		Δm , %		a , %	
			по аргону	по МГ	573 К	1273 К	^{137}Cs (наважка 0,1 г)	^{90}Sr (наважка 0,4 г)
Каолініт глуховецький	0	—	9,2	12,1	0,4	13,2	7,5	0
	1	0,81	47,9	15,7	5,6	15,6	29,9	14,0
	8	0,98	20,8	2,4	6,8	14,2	2,0	8,6
Каолініт глухівський	0	—	60,4	110,6	5,0	16,2	35,8	43,9
	1	0,81	86,4	76,8	8,8	18,6	93,4	49,1
	8	1,00	15,7	1,9	11,3	18,2	36,2	20,9
Монтморилоніт черкаський	0	—	54,3	278,0	5,3	11,2	52,1	79,9
	1	0,92	70,6	174,1	6,4	12,4	99,3	85,6
	8	1,00	13,4	6,0	7,4	11,3	64,7	62,6
Монтморилоніт огланлинський	0	—	67,7	302,2	6,4	8,4	46,3	89,2
	1	0,96	103,8	120,9	13,2	18,2	91,4	95,7
	8	1,00	40,9	24,2	7,3	10,3	78,7	63,6
Палигорськіт	0	—	216,6	75,6	11,4	17,0	81,6	41,6
	1	0,25	124,4	61,7	11,8	17,4	100,0	69,5
	8	0,87	18,5	6,7	13,4	18,4	90,5	68,3
Генетична суміш монтморилоніту і палигорськіту	0	—	225,5	200,7	16,4	27,8	91,6	54,9
	1	0,46	174,1	151,1	13,0	18,2	100,0	84,0
	8	0,92	16,0	8,5	14,0	18,6	92,8	98,0

видаленні порувата структура істотно змінюється. На перших стадіях сушіння видалення механічно затиснутої та капілярно зв'язаної води викликає зміни у мезопористій структурі агрегатів глинистих частинок. Надалі спостерігається видалення адсорбційної води з міжшарових проміжків структурних пакетів, що супроводжується зменшенням кількості гідратних шарів у них з трьох до двох і потім до одного. При відносному тиску водяних парів 0,05 міжшарова вода повністю зникає. Дегідратовані зразки, однак, демонструють сильно виражений гістерезис поверхневих характеристик при подальшій регідратації [168].

У шарувато-стрічкових силікатах через особливості їхньої структури процеси дегідратації носять дещо інший характер. Видалення води з цеолітних каналів палигорськіту та сепіоліту не приводить до змін у пористій структурі.

Цікавий поверхневий ефект спостерігається під час термічної обробки Li-форм смектитових глин при температурах до 250 °С. У таких зразках фіксується зниження негативного заряду структурних пакетів і, відповідно, ємності катіонного обміну, а також здатності мінералів до набухання. Це явище обумовлене можливістю міграції малих за розміром катіонів Li⁺ у вакантні октаедричні позиції структурних сіток або у дитригональні лунки тетраедричних сіток з частковою компенсацією заряду алюмокремнекисневих пакетів [191].

Подальше підвищення температури обробки, яке викликає дегідроксилізацію мінералів і видалення структурних гідроксилів, пов'язане насамперед з перебудовою октаедричних сіток. Для мінералів каолінової групи це явище спостерігається найбільш наочно. Спотворені алюмокремнекисневі поліедри в них характеризуються зниженою координацією за атомами кисню, причому з підвищенням температури обробки координаційне число атомів Al знижується з 6 до 5 і 4.

Метакаолін, який утворюється при температурах 550–600 °С, має підвищену реакційну здатність, що визначає, наприклад, його успішне використання як вихідного реагенту при гідротермальній синтезі цеолітів або для подальшої кислотної активації. При цьому метакаолін з найбільшим вмістом п'ятикоординованого алюмінію має і найбільшу реакційну здатність. Структура ж тетраедричних шарів зберігає свій основний структурний мотив [168].

Термічно активований силікат — метакаолініт — був ефективно використаний при видаленні з вод іонів урану [238]. Підвищення сорбційних характеристик термічно активованих шаруватих силікатів простежується при порівнянні ефективності їх застосування під час очищення радіоактивно забруднених вод від радіонукліда ¹³⁷Cs (табл. 3.2) [20].

Аналіз результатів застосування термічно та механічно активованих силікатів, однак, показує, що використання енергонапруженості механічного впливу є більш ефективним для підвищення сорбційної здатності силікатів, ніж операції сушки та низькотемпературного випалу.

При високотемпературному випалі шаруватих силікатів інтенсивний перебіг дифузійних процесів обумовлюють різке зниження пористості зразків та їхнє спікання. Кристалічною фазою, що формується при температурах понад 925 °С, є алюмокремнієва

Таблиця 3.2. Сорбція радіонукліда ^{137}Cs механо- і термохімічно активованими мінералами

Мінерал	T, К	τ , год	$S_{\text{штг}}$, м ² /г		a, %
			за аргоном	за МГ	
Каолініт глуховецький	573	0	8,2	7,3	6,7
		1	36,0	6,0	26,4
		8	15,0	3,6	10,2
	873	0	9,5	2,4	9,5
		1	37,6	6,0	15,0
		8	13,1	1,0	3,9
Монтморилоніт черкаський	573	0	60,2	199,5	59,5
		1	55,8	43,5	100,0
		8	11,7	7,2	44,5
	873	0	30,8	83,4	83,5
		1	53,6	44,0	100,0
		8	12,2	3,6	27,6

шпінель, яка потім при температурах понад 1100 °С трансформується у псевдомулiт, і, нарешті, при температурах понад 1400 °С утворюється справжній муліт [54].

3.2. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ ОРГАНІЧНИМИ ТА НЕОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

Зміна у бажаному напрямку властивостей матеріалів можлива в результаті модифікування дисперсних мінералів органічними речовинами, зокрема ПАР, полігідроксокомплексами неорганічних катіонів, нанесенням на поверхню матеріалу нанорозмірних частинок заліза або інших активних металів.

Одним з найефективніших методів регулювання властивостей поверхні матеріалів є використання ПАР, модифікування якими приводить до зміни її природи. При цьому вдається широко варіювати електроповерхневі та ліофільні властивості дисперсних фаз глинистих мінералів, оскільки взаємодія катіонних ПАР з дисперсними мінералами супроводжується глибокими коагуляційними та пептизаційними ефектами, викликаними зміною заряду та природи поверхні частинок [15, 34].

Практично повна гідрофобізація та інверсія властивостей поверхні монтморилоніту спостерігаються для ПАР з довжиною лан-

цюга вуглеводневого радикала $C_{18}-C_{20}$. Модифікування катіонними ПАР шаруватих силікатів (монтморилоніту, вермикуліту) супроводжується зміною їхньої пористої структури — відбуваються утворення органомінеральних комплексів та розширення кристалічної ґратки по c -осі в межах 1—3 нм. Це дає можливість регулювати розмір пор адсорбентів, електричну топографію поверхні і загалом селективні властивості модифікованих шаруватих силікатів [15, 34].

Оглядомі праці останнього десятиліття узагальнюють результати щодо механізму формування шарів ПАР на поверхні [73] та у міжшаровому просторі силікатів [119], їхньої будови [207] та впливу природи модифікатора на структуру поверхневих шарів [166, 196, 375]. Модифікування глинистих мінералів ПАР приводить до зростання сорбційної здатності стосовно різних типів органічних токсикантів [185, 209], аніонних форм важких металів [104, 163] і радіонуклідів [90, 232]. Детально особливості та механізми процесів модифікування поверхні глинистих мінералів розглянуто в підрозділі 4.1.

Іншим способом модифікування поверхні шаруватих силікатів зі структурними пакетами, що розширюються, є інтеркаляція великих неорганічних полігідроксокатіонів у міжшаровий простір шаруватих силікатів з подальшим їх там закріпленням. Глинисті мінерали, інтеркальовані неорганічними сполуками, зберігають свою мікро- (і мезо-) пористість після нагрівання при ≥ 300 °C. Механізм полягає в обміні іонів Na^+ у зовнішньому шарі смектиту на олігомерні (гідро)оксикатіони алюмінію та/або (гідро)оксикатіони багатьох інших металів, серед яких найчастіше використовують Zr, Ti, Fe, Ga [80, 107, 150, 246, 325]. Ці (гідро)оксикатіони потім при термічній обробці перетворюються на Al-оксиди (та/або оксиди вищезгаданих металів). Таким чином, шари смектиту розділені, оскільки оксиди діють як стовпи в проміжному шарі простору. Такі матеріали мають достатньо високу питому поверхню (до 200—400 м²/г), термостійкість (до 500 °C) та збільшену кислотність поверхні, що дає можливість використовувати їх насамперед як каталізатори [150], адсорбенти та молекулярні сита. Досить перспективними відносно видалення токсикантів в аніонних формах є смектити, модифіковані двома (або більше) катіонами [107, 246, 325]. Вилучення неорганічних токсикантів піларованими глинистими мінералами відбувається внаслідок зв'язування іонів відповідних металів гідро-

киськими групами, які мають амфотерні властивості, що належать полігідроксокомплексам (ПГК) металів.

Достатньо високі сорбційні характеристики піларованих глин встановлено для арсенатів [161, 235, 252], ртуті [130], міді, нікелю, кобальту [108], цинку та кадмію [62]. Детально особливості та механізми процесів модифікування поверхні глинистих мінералів розглянуто в підрозділі 5.1.

У формуванні сучасної екологічної інженерії та науки ключову роль відіграють екологічні нанотехнології. Тому пильна увага дослідників приділяється в останні десятиліття розробці та використанню нових і економічно ефективних технологій для адсорбційного видалення забруднень. Матеріали на основі глинистих мінералів, модифікованих наночастинками заліза або інших елементів, наприклад срібла [383], алюмінію [361], міді [299], мангану тощо, становлять усе більший інтерес як у наукових колах, так і в промисловості. Дослідження останніх років присвячено глинистим мінералам різних структурних типів з нанесеним шаром нуль-валентного заліза: каолініту [340], смектиту [85, 288], палигорськиту і сепіоліту [142, 334]. Подібні сорбенти на основі природних глинистих мінералів з нанесеним шаром нанорозмірного нуль-валентного заліза ($nZVI$) мають відносно високі сорбційні властивості до таких іонів важких металів, як кобальт і мідь [288, 340], арсен [85, 89], уран [9], хром [53, 294]. Саме на поверхні частинок $nZVI$ утворюється оксидно-гідроксидна плівка, яка характеризується складним мінеральним складом і відносно високими сорбційними властивостями. Відповідно кристалічні та аморфні фази, що входять до його складу, такі як гетит, гематит, феригідрит, магнетит та інші, добре адсорбують іони $U(VI)$ [162, 300, 372], $Th(IV)$ [251], $Zn(II)$ [253], $Cr(VI)$ [65] і багатьох інших елементів.

Використання нанорозмірних частинок нуль-валентного заліза вивчали останніми роками як перспективну технологію для рекультивації забруднених водоносних горизонтів. Особливими позитивними властивостями $nZVI$ є висока реакційна здатність до широкого спектра забруднювальних речовин і можливість введення у водні суспензії для цільового призначення — рекультивації забруднених територій. Детально особливості та механізми процесів модифікування поверхні глинистих мінералів нанорозмірними частинками заліза розглянуто в підрозділі 6.1.

3.3. ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ТА РАДІОНУКЛІДІВ МОДИФІКОВАНИМИ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ

3.3.1. Сорбція іонів важких металів

Сполуки важких металів і радіонуклідів є одними з пріоритетних забруднювачів поверхневих і підземних вод, які навіть у надзвичайно малих концентраціях у водах мають підвищену токсичність для живих організмів і людини [35, 59]. Серед важких металів особливу небезпеку становлять сполуки таких елементів, як свинець, ртуть, цинк, кадмій, мідь, кобальт і деякі інші [59]. Фізико-хімічні особливості сорбції природними і модифікованими силікатними сорбентами іонів цинку, кадмію, міді та кобальту, які у значних кількостях наявні у стоках електрохімічних виробництв і відходах гідрометалургійної галузі, розглянуто нижче.

Сорбція тих чи інших важких металів залежить перш за все від того, у формі яких сполук вони перебувають у розчині, на що впливають насамперед його лужність, яка визначає початок перебігу процесів гідролізу, і концентрація органічних та неорганічних лігандів, з якими ці метали можуть утворювати комплексні сполуки [56, 208]. Домінуючі форми, в яких знаходяться важкі метали у поверхневих водах, наведено у табл. 3.3 [35].

У зв'язку з тим що на поверхні глинистих мінералів є різні за своєю природою сорбційні центри на базальних поверхнях і бічних гранях частинок, обумовлені постійним структурним і змінним зарядом по «розірваних» хімічних зв'язках на бокових гранях, принциповим питанням є розгляд механізму утворення та будови комплексів металів, що сорбуються.

Основними методами, які дають можливість отримати відповідну структурну інформацію для таких металів, як парамагнітні іони міді, традиційно є електронний парамагнітний резонанс, а також спектроскопія поглинання рентгенівського випромінювання [26, 148]. Розроблені у 80—90 роки ХХ ст., останні стали основним джерелом відомостей про локальне оточення тільки одного хімічного елемента у системах практично будь-якої складності, у тому числі сорбованих на поверхні шаруватих силікатів атомів. Однак отримання цих спектрів можливо тільки з використанням досить складної експериментальної апаратури і є недоступним для більшості сучасних фізико-хімічних лабораторій.

Рентгенівські спектри поглинання на практиці умовно можна розділити на дві частини: біляпорогову тонку структуру рентге-

Таблиця 3.3. Залежність початку ($\text{pH}_{1\%}$) і практично повного гідролізу ($\text{pH}_{99\%}$) катіонів деяких металів від констант гідролізу $K_{\text{Г}}$ і мінералізації води C ($t = 20\text{--}25\text{ }^\circ\text{C}$)

Іон	Константи гідролізу		Концентрація, мг/дм ³						Домінуючі форми у поверхневих водах (pH 6–10)
	$K_{\text{Г}}$	$\text{p}K_{\text{Г}}$	70		500		7800		
			$\text{pH}_{1\%}$	$\text{pH}_{99\%}$	$\text{pH}_{1\%}$	$\text{pH}_{99\%}$	$\text{pH}_{1\%}$	$\text{pH}_{99\%}$	
Mn^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-11}$	10,6	8,6	11,5	8,7	11,5	8,8	11,5	Mn^{2+} , $\text{Mn}(\text{OH})^+$, $\text{Mn}(\text{OH})_2$
Ni^{2+}	$1,3 \cdot 10^{-10}$	9,9	7,9	12,4	8,0	12,4	8,1	12,4	Ni^{2+} , $\text{Ni}(\text{OH})_2$
Co^{2+}	$2,5 \cdot 10^{-10}$	9,6	7,6	11,2	7,7	11,2	7,8	11,2	Co^{2+} , $\text{Co}(\text{OH})_2$
Zn^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-9}$	9,0	7,0	10	7,1	10	7,2	10	Zn^{2+} , ZnOH^+ , $\text{Zn}(\text{OH})_2$
Cd^{2+}	$1,2 \cdot 10^{-8}$	7,9	5,9	9,9	6,0	9,9	6,1	9,9	Cd^{2+} , CdOH^+
Cu^{2+}	$2,2 \cdot 10^{-7}$	6,7	4,7	8,7	4,8	8,7	4,9	8,7	Cu^{2+} , CuOH^+ , $\text{Cu}(\text{OH})_2$
Pb^{2+}	$3,3 \cdot 10^{-7}$	6,5	4,5	10,8	4,6	10,8	4,7	10,8	Pb^{2+} , PbOH^+ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$
Cr^{3+}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	4,0	2,1	9,0	2,2	9,0	2,4	9,0	CrOH^{2+} , $\text{Cr}(\text{OH})_3^+$, $\text{Cr}(\text{OH})_3^0$, $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$

нівського спектра поглинання (XANES) і дальню тонку структуру рентгенівського спектра поглинання (EXAFS). Дані, отримані методом EXAFS, містять найбільш цінну інформацію про стан поверхневих атомів: їхнє локальне оточення, зокрема радіуси координаційних сфер, координаційні числа, а також деякі кути між хімічними зв'язками [26, 148].

Відповідно до даних, отриманих методом ЕПР, на поверхні глухівського каолініту, який характеризується досить недосконалою кристалічною структурою та значною кількістю нестехіометричних ізоморфних заміщень в алюмосилікатних пакетах, при сорбції іонів міді спостерігається утворення як зовнішньо-, так і внутрішньосферних комплексів [20]. Про утворення перших свідчать параметри спектрів ЕПР, які близькі до таких для іонів міді, що перебувають у водних розчинах. Подібні спектри тому можна інтерпретувати виходячи з утворення на поверхні гексааквакомплексів $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які мають конфігурацію тетрагонально подовженого октаедра. Поверхневі комплекси, що формуються,

мають значну рухливість, властиву рідкому стану, що приводить до усереднення анізотропного сигналу.

Для зразків каолініту, що зазнає механохімічної активації, а потім насичення іонами міді, характерні якісно інші спектри ЕПР [40]. Крім ізотропної складової від динамічних Cu^{2+} -центрів у спектрі зафіксована додаткова лінія меншої інтенсивності, яка є перпендикулярною складовою анізотропного сигналу $\text{Cu}(\text{II})$. Паралельну компоненту цього сигналу можна спостерігати тільки при дуже великому посиленні.

Утворення цієї лінії можна пояснити з огляду на імовірність формування на свіжоутвореній поверхні на зламах плоских частинок аквакатиону міді з частковим заміщенням молекул води у ближній координаційній сфері атомами кисню тетраедричної та октаедричної сіток.

Відповідно, для іонів міді, сорбованих на свіжоутворених бічних гранях каолініту, виділимо два стани. Перший можна уявити, ґрунтуючись на октаедричній координації іонів $\text{Cu}(\text{II})$ із сильним тетрагональним спотворенням, тобто наближено плоскoквaдрaтнa координація $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ доповнюється іонами кисню поверхні, що несуть негативний заряд. У другому стані ступінь заміщення у складі поверхневого комплексу молекул води іонами кисню нижчий і зв'язок іонів міді з бічними гранями здійснюється за допомогою одного координаційного зв'язку з утворенням тригонально-біпірамідальної конфігурації [20, 40].

У спектрі ЕПР необробленого глуховецького каолініту, що характеризується досконалою структурою і незначною кількістю нестехіометричних ізоморфних заміщень в ній, лінії, обумовлені наявністю у зразках поглинутих іонів міді, мають істотно меншу інтенсивність. По мірі диспергування зразків інтенсивність згаданих ліній, проте, зростає, що свідчить про збільшення внеску сорбційних центрів на свіжоутворених бічних гранях.

Додаткову інформацію можна отримати з порівняльних досліджень методом ЕПР характеру зміни стану поверхневих катіонів, що відбувається при термічному та механохімічному видах обробки. У спектрах зразків глуховецького каолініту, попередньо насичених іонами міді та потім підданих механохімічній активації, практично зникає сигнал динамічних Cu^{2+} -центрів, властивий вихідним зразкам [38]. Між тим фіксується пропорційне посилення сигналу від зв'язаних іонів міді. Така закономірність зміни спектрів, очевидно, зумовлена взаємодією, яка відбувається при диспергуванні сорбованих на бічних гранях каолініту іонів міді з розірваними кремне- і алюмокисневими зв'язками, що утворю-

ються; це приводить до витіснення молекул води з координаційної сфери поверхневих комплексів.

Для вивчення механізму сорбції іонів міді на глинистих мінералах крім методу ЕПР використано і метод спектроскопії поглинання рентгенівського випромінювання [69, 144, 282, 309]. Комплексне використання цих методів свідчить про можливість сорбції на бічних гранях смектитів (монтморилоніту та бейделіту) іонів міді у вигляді не тільки моноядерних комплексів, а й Cu—Cu -димерів [309]. При цьому у разі сорбції із розчинів з малою іонною силою іони міді локалізуються у міжшаровому просторі мінералів зі збереженням своєї гідратної сфери. У разі ж сорбції з розчинів зі значною іонною силою ці іони сорбуються переважно на бічних гранях з утворенням мультиядерних внутрішньосферних комплексів.

У цілому при сорбції іонів міді превалює утворення внутрішньосферних комплексів на бічних гранях (рис. 3.1) [144]. Численні спектральні дані, отримані останнім часом [282], підтверджують збереження сорбованих комплексами Cu(II) квадратної (бі)пірамідальної координації з чотирма екваторіальними атомами кисню при 0,193–0,196 нм і одним або двома аксіальними атомами кисню при 0,256–0,258 нм.

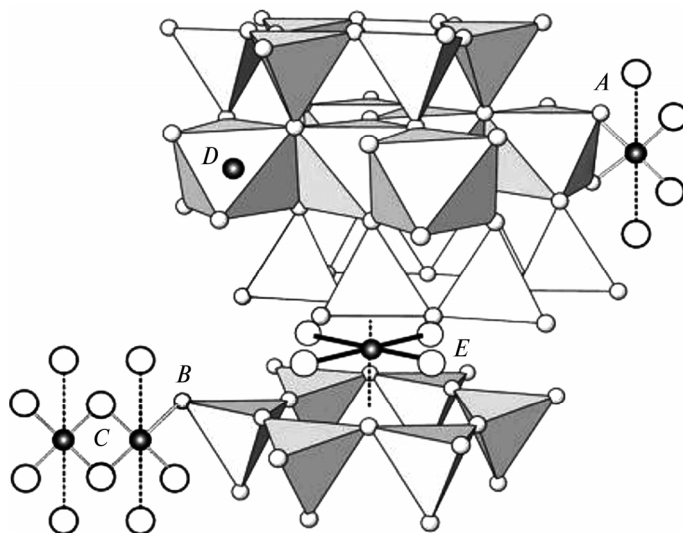


Рис. 3.1. Сорбція іонів міді на поверхні шаруватих силікатів [144]: *A* і *B* — внутрішньосферні комплекси; *C* — багатоядерний поверхневий комплекс; *D* — октаедрична позиція; *E* — зовнішньосферний міжшаровий комплекс

При розгляді процесів сорбції іонів міді на шаруватих силікатах не слід, однак, виключати можливості появи аморфних осадів, утворених відповідними гідроксидами та солями [69].

Можливість зв'язування катіонів перехідних металів на поверхні природних і механічно активованих шаруватих силікатів як за електростатичним (за участю аквакатіону), так і за координаційним механізмом (унаслідок взаємодії з донорними атомами бічних граней) підтверджується даними, отриманими при розгляді природи адсорбції іонів Mn(II), Co(II), Ni(II) і Cr(III) [39]. Так, для іонів Co(II) при сорбції з розчинів з близького до нейтрального рН найбільш вірогідним є утворення зовнішньосферних комплексів, зв'язаних з негативно зарядженими активними центрами на базальних поверхнях частинок. Між тим при високих значеннях рН іони кобальту сорбуються з формуванням внутрішньосферних бідентатних біядерних комплексів, зв'язаних з атомами алюмінію на бічних гранях частинок [357].

Залежність механізму зв'язування перехідних металів від рН розчину спостерігається, за даними EXAFS, і для іонів кадмію [343]. При нейтральних рН величина сорбції є незначною і локальне оточення іонів Cd(II) мало відрізняється від такого для гідратованих іонів металу, що відповідає механізму зовнішньосферного комплексоутворення на базальних поверхнях частинок. Зі збільшенням рН посилюється депротонізація AlOH- і SiOH- центрів на бічних гранях, хоча початок депротонізації Si-центрів спостерігається і за нижчого рН. Це приводить до збільшення внеску внутрішньосферних комплексів у процеси сорбції поряд зі зменшенням частки зовнішньосферних комплексів [244, 343]. За даними спектрів XAFS, на поверхні каолініту відзначено й утворення малих Cd-гідроксидних кластерів [153, 244].

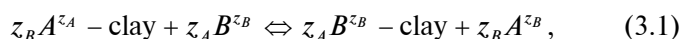
Формування монодентатних внутрішньосферних комплексів, зв'язаних з AlOH-групами на бічних гранях частинок каолініту, виявлено для іонів цинку [253]. Метод EXAFS був використаний і при спробі на прикладі іонів цинку структурно диференціювати різні за силою сорбційні центри на поверхні шаруватих силікатів [125]. Ці дослідження свідчать про можливість виділити два типи центрів, утворених на добре кристалографічно оформлених і деформованих бічних гранях. Сорбція іонів Cr(III) також встановлена, за даними EXAFS, у вигляді формування гідролізованих октаедричних поліядерних комплексів [277].

Особливостям процесів сорбції важких металів на глинистих мінералах присвячено велику кількість експериментальних і тео-

ретичних робіт, основні висновки яких за попередні десятиліття були підсумовані у низці оглядів і монографій [84, 208]. Результати, отримані останнім часом, детально проаналізовані у вичерпних оглядах [77, 261, 337, 384]. Тому в подальшому викладі проаналізовано тільки деякі з найбільш характерних праць. Для кількісного опису процесів сорбції розглянуто як найпростіші напівемпіричні моделі (рівняння Ленгмюра, Фрейндліха, Дубініна—Радушкевича та ін.), так і досить складні, що потребують експериментального визначення великої кількості додаткових параметрів (модель подвійного електричного шару постійної ємності, модель дифузного подвійного електричного шару, основна модель Штерна, тришарова модель подвійного електричного шару тощо) [208].

Слід, однак, підкреслити, що на відміну від кількісного опису процесів сорбції на поверхні чистих оксидних сорбентів (кремнезем, оксиди і гідроксиди заліза, мангану та ін.), які характеризуються досить однорідною поверхнею, у разі глинистих мінералів спостерігаються щонайменше два принципово різні за своєю природою типи сорбційних центрів (на базальних поверхнях і бічних гранях частинок), що, безумовно, ускладнює математичний опис сорбційних процесів.

Виходячи з того що сорбція на плоских базальних поверхнях глинистих частинок проходить за іонообмінним механізмом, відповідні реакції часто описують з використанням коефіцієнтів селективності. При цьому найкраще застосувати підхід, запропонований Гейнсом і Томасом (K_c) і Ванслоу (K_v) [77, 208]. Катіонообмінна реакція металу B з валентністю z_B , який заміщує метал A з валентністю z_A , і відповідний коефіцієнт селективності можуть бути записані як



$${}^B_A K_c = \frac{(N_B)^{z_A} [A]^{z_B} (\gamma_A)^{z_B}}{(N_B)^{z_B} [B]^{z_A} (\gamma_B)^{z_A}}. \quad (3.2)$$

Для бііонної системи, коли один з катіонів B наявний у слідових кількостях, можна записати так:

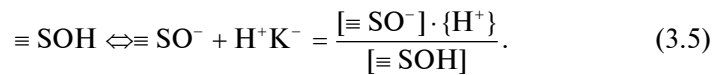
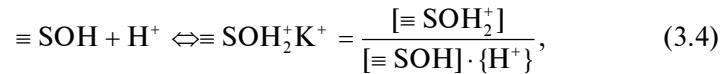
$${}^B_A K_c = (z_B)^{z_A} ({}^B R_{CE})^{z_A} \frac{1}{(CEC)^{z_A}} \frac{(\gamma_A)^{z_B}}{(\gamma_B)^{z_A}} \cdot (A)^{z_B}. \quad (3.3)$$

Коефіцієнти селективності для іонного обміну на базальних поверхнях глинистих частинок наведено у табл. 3.4.

Таблиця 3.4. Коефіцієнти селективності для іонного обміну на базальних поверхнях монтморилоніту та іліту (гідрослюди)

А-глина + В	Монтморилоніт	Посилання	Іліт	Посилання
	K_c		K_c	
Na-глина + Fe ²⁺	6,3	[302]	—	—
Na-глина + Co ²⁺	3,7	[231]	12,7	[99]
Na-глина + Ni ²⁺	3,1	[76]	12,6	[99]
Na-глина + Zn ²⁺	3,9	[76]	4,0	[247]
Na-глина + Pb ²⁺	3,7	[234]	17,9	[234]
Na-глина + Eu ³⁺	30	[96]	76,0	[99]
Na-глина + Am ³⁺	29	[98]	40,0	[100]
Na-глина + NpO ₂ ⁺	1,1	[98]	—	—
Na-глина + UO ₂ ²⁺	0,7	[97]	4,5	[100]

Кислотно-основні реакції на бокових гранях можна спрощено описати з використанням таких реакцій протонування—депротонування [77, 208]:



Для урахування кулонівської взаємодії до рівняння потрібно включати член ($\exp(-F\Phi/RT)$), де F — стала Фарадея; Φ — електричний потенціал на поверхні частинок; R — газова стала; T — температура, К. Приклади електростатичних моделей кислотно-основних взаємодій на глинистих мінералах наведено у табл. 3.5 [77].

Загалом у розгляд кислотно-основних рівноваг зазвичай включають два типи активних поверхневих груп на бічних гранях, що асоціюються з силанольними групами, зв'язаними з тетраедричними сітками структурних пакетів, і алюмінільними групами, зв'язаними з октаедричними сітками.

Утворення поверхневих комплексів на бічних гранях можна описати з використанням реакції



Таблиця 3.5. Електростатичні моделі кислотно-основних взаємодій на глинистих мінералах

Мінерал	Модель	Активні центри	Посилання
Монтморилоніт	CCM	1	[353]
	NEM	2	[95]
	DDLМ	1	[198]
	CCM	1	[74]
	MUSIC	4	[330]
	DDLМ	2	[326]
Іліт	GELM	2	[204]
	NEM	2	[99]

Для неелектростатичної моделі константу поверхневого комплексоутворення можна записати таким чином:

$${}^s K_y = \frac{[\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}]}{[\equiv S^S OH]} \cdot \frac{f_{\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}} \{H\}^{(y+1)}}{f_{\equiv S^S OH} \{Me^z\}}. \quad (3.7)$$

У табл. 3.6 наведено приклади моделей селективної сорбції важких металів на глинистих мінералах.

Однією з ефективних (і досить простих) моделей є модель так званого двоцентрового протеолізу — неелектростатичного поверхневого комплексоутворення та іонного обміну (2SPNE SC/CE), яка досить успішно описує процеси сорбції слідів металів від II до IV ступенів окиснення на глинистих мінералах типу 2:1 [97, 125].

Основними рисами цієї моделі є два типи амфотерних центрів на бічних гранях: так званих сильних і слабких. Для експериментальної їх характеристики застосовано метод EXAFS з використанням орієнтованих препаратів глинистих мінералів. Такий підхід дав можливість установити суттєві відмінності в їхній структурі. Так, іони цинку, сорбовані на сильних центрах, можуть добувати октаедричні сітки мінералів на добре окристалізованих бічних гранях мінералу, тоді як сорбовані іони на слабких центрах, характерних для деформованих граней, утворюють поверхневі комплекси різної структури (рис. 3.2, див. вклейку між с. 96 і 97) [125].

При розгляді процесів сорбції широкого спектра елементів у іонній формі з водних розчинів (As, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Ni, Zn) на глинистих мінералах показано, що сорбційна ємність змінюється для різних металів, а також залежить від типу використаної глини. Серед останніх були детально проаналізовані каолініт і монтморилоніт та їхні модифіковані форми (кислотно-

Таблиця 3.6. Теоретичні моделі для опису поверхневого комплексоутворення

Мінерал	Модель	Активні центри	Описані іони	Посилання
Смектит Монтморилоніт	NEM	2	Cd	[374]
	NEM	2	Ni, Zn, Eu, Sn, Am, Np, U	[97]
	EM	2	Ni, Zn	[198]
	EM	4	U	[237]
	EM	2	Pb, Cd	[79]
	DDLМ	3	Np	[335]
	EM	4	U	[331]
Іліт (гідрослюда)	2SPNE	2	Ni, Eu, Am, Sn, Pu, Np, U	[99, 100]
Монтморилоніт (слюда)	CCM	3	U	[197]
Монтморилоніт	CCM	2	Cu	[306]
Бейделіт	TLM	3	U	[336]

Примітка. Моделі: EM — електростатична; DLM — дифузного шару; CCM — постійної ємності (розширена); NEM — неелектростатична; TLM — тришарова; 2SPNE — двоцентрова (протолізнеелектростатична).

активовані й інтеркальовані). Порівняння з іншими дешевими сорбентами свідчать про їхню конкурентоспроможність, а у низці випадків — і помітну перевагу щодо інших зразків. Показано можливості використання сорбційних матеріалів на основі глин у технологічних процесах очищення вод [84].

Процеси сорбції іонів Cu(II), Cr(VI), Ni(II) і Pb(II) з розчинів, які містять по одному катіону важких металів, палигорськітом проаналізовано з використанням моделей Ленгмюра і Фрейндліха [269]. Максимальна сорбція, розрахована на основі рівнянь Ленгмюра, становить 30,7 мг/г для Cu(II), 58,5 мг/г для Cr(VI), 33,4 мг/г для Ni(II) та 62,1 мг/г для Pb(II) при рН 7,0. Таким чином, утворюється ряд Pb > Cr > Ni > Cu. Атапульгіт (палигорськіт) також використано для очищення кислих мінералізованих дренажних вод після видобутку золотовмісних руд [133]. З огляду на експериментальні дані, отримані після обробки із застосуванням рівняння Ленгмюра, максимальна сорбційна здатність для цього мінералу за іонами Cu(II), Co(II), Mn(II), Fe(II) і Ni(II) становить 0,0053, 0,0044, 0,0019, 0,01 і 0,0053 мг/г відповідно. Показано, що мінерал після процесу сорбції може бути використаний повторно.

Ефективність застосування кислотного активованого палигорськіту для видалення іонів Cu(II) вивчено з використанням мі-

нералу, обробленого розчинами HCl різної концентрації при кімнатній температурі [114]. Отримані результати свідчать, що адсорбційна здатність активованого палигорськіту збільшується по мірі підвищення концентрації кислоти, а максимальна сорбційна здатність становить 32,24 мг/г. Збільшення сорбції корелює з підвищенням вмісту поверхневих силанольних груп Si—OH після кислотної обробки, що дає можливість припустити сорбцію іонів міді на цих активних центрах. Вивчення процесів сорбції іонів Cd(II) із водних розчинів з використанням кислотно- і термічно-активованого палигорськіту також показує ефективність застосування активації сорбенту для підвищення його сорбційної здатності. Остання для активованих зразків може сягати 51,07—52,58 мг/г [351].

Вивчення процесів очищення вод від іонів Co(II) з використанням палигорськіту засвідчує, що ізотерми сорбції можуть бути описані з використанням моделі Ленгмюра, а максимальна сорбційна здатність сягати 8,88 мг/г [167]. Виявлено, що мінерал можна повністю регенерувати із застосуванням Na₂CO₃ і повторно використати щонайменше у трьох послідовних циклах.

Найбільш цікавим результатом, отриманим під час вивчення процесів сорбції іонів кадмію палигорськітом і сепіолітом, було детальне дослідження явища гістерезису сорбції у цих системах [298]. Визначено, що помітна кількість іонів кадмію не десорбується з поверхні мінералів навіть після п'яти циклів обробки відповідними розчинами. Максимальна сорбція палигорськіту після обробки експериментальних даних (відповідно до моделі Ленгмюра) дорівнювала 4,54 мг/г [68]. Наявність гістерезису при сорбції-десорбції іонів кадмію визначено також для монтморилоніту [339].

Цікаві результати отримано під час органофілізації поверхні монтморилоніту з використанням аніонних ПАР (натрій додецилсульфату) [223]. Підвищення негативного заряду поверхні мінералу, що відбувається при цьому, приводить до збільшення сорбції катіонів Cu(II) і Zn(II) до 254,1 та 202,9 ммоль/кг відповідно.

Модифікування глинистих мінералів методом інтеркаляції у міжшаровий простір великих за розміром комплексних іонів дає можливість значно підвищити у деяких випадках їхні сорбційні властивості стосовно важких металів. Приміром, вивчення ефективності використання піларованих поліядерними комплексами Al₁₃ [228] і Al—Ti, Al—Zr [156] монтморилонітів для видалення іонів важких металів показало ефективність їх застосування. При

використанні як інтеркалюючих катіонів комплексних іонів, що містять не тільки іони алюмінію, цирконію або титану, а й більш складні утворення, котрі включають церій як модифікуючий елемент у комплексному іоні (Al—Zr, Ce—Zr, Ce—Al та Ce—Al—Zr), максимальні значення сорбції становлять (відповідно до даних, оброблених за рівнянням Ленгмюра), мг/г: для іонів $Cu(II)$ — 6,71 (вихідний бентоніт), 28,5 (Ce—Zr-бентоніт) і 26,90 (Ce—Al—Zr-бентоніт); для іонів $Cd(II)$ — 7,52 (вихідний бентоніт), 34,48 (Ce—Zr-бентоніт) та 33,00 (Ce—Al—Zr-бентоніт); для іонів $Co(II)$ — 7,18 (вихідний бентоніт), 22,99 (Ce—Zr-бентоніт) та 24,10 (Ce—Al—Zr-бентоніт) [243].

Композити на основі Fe-інтеркальованого монтморилоніту, модифікованого аніонними ПАР (натрій додецилсульфатом), також успішно використані для видалення з вод іонів $Cu(II)$ і $Co(II)$ [215].

Істотне підвищення сорбційної здатності глинистих мінералів спостерігається при їх модифікуванні з використанням нанорозмірних порошків металів. Так, композити нанорозмірного заліза і глини характеризуються сорбційною ємністю за іонами $Cu(II)$, $Co(II)$, $Ni(II)$ і $Pb(II)$ 49, 65, 32,25 і 48 мг/г відповідно для композитів на основі каолініту і за іонами $Zn(II)$ — 30,2 мг/г для композитів на основі монтморилоніту [384].

Серед важких металів хром займає особливе місце через високу токсичність і різноманітність хімічних форм, в яких він може перебувати у навколишньому середовищі. У поверхневих і підземних водах хром присутній у формі катіонів $Cr(III)$ і аніонів $Cr(VI)$. Хром у ступені окиснення 6 становить найбільшу небезпеку через його високу токсичність і канцерогенність, а також неможливість розкладання в навколишньому середовищі під дією мікроорганізмів.

У природних водах в аеробних умовах хром перебуває у вигляді $HCrO_4^-$ і CrO_4^{2-} залежно від рН середовища [35] (рис. 3.3).

Біхромат-іони CrO_7^{2-} можуть утворюватись при концентраціях $Cr(VI) > 1 \cdot 10^{-2}$ моль/дм³, що нехарактерно для незабруднених поверхневих вод. Іони CrO_4^{2-} можуть брати участь в окисно-відновних процесах, що є важливою обставиною, яка визначає процеси міграції іонів хрому в навколишньому середовищі та при розробці технологій очищення вод.

Глинисті мінерали характеризуються незначною аніонообмінною здатністю, що проявляється внаслідок можливої сорбції на активних центрах Al—ОН і Fe—ОН на бічних гранях частинок в

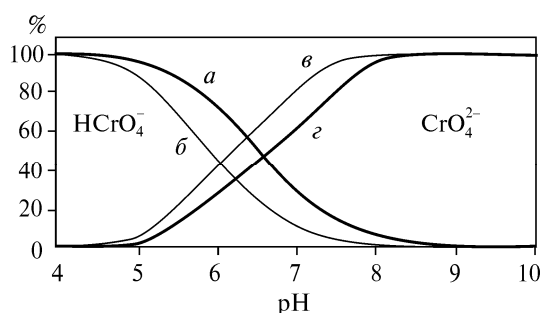


Рис. 3.3. Відносний вміст (% моль) різних іонів хромової кислоти у природних водах залежно від рН і мінералізації останніх: *а, г* — мінералізація 70 мг/дм³, *б, в* — 7800 мг/дм³, *T* = 25 °С [35]

обмеженому діапазоні значень рН. Базальні поверхні частинок заряджені негативно, і аніонний обмін на них не відбувається. Тому немодифіковані глинисті мінерали в їхніх природних формах неефективні для сорбції аніонних форм токсикантів, у тому числі шестивалентного хрому. Так, максимальна сорбція хромат-іонів на каолініті з питомою поверхнею 15,54 м²/г і катіонообмінною здатністю 1,5 мг-екв/100 г становить лише $3,33 \cdot 10^{-7}$ моль/г [153].

Між тим значення сорбції для модифікованих ПАР мінералів є на порядки більшими [104, 202, 203]. Для зразків, модифікованих гексадецилтриметиламоній бромідом, який широко використовується на практиці, сорбція становить 30 ммоль/кг для каолініту та 795 ммоль/кг для монтморилоніту при рН < 1 [203]. Кількість адсорбованого хромату з підвищенням рН у діапазоні від 2 до 6 зменшується і дорівнює приблизно половину від такої при нижчих значеннях рН. Таке зменшення пов'язане з рН-залежною рівновагою форм хрому в розчині $\text{HCr}_2\text{O}_7^- \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \leftrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$ і утворенням унаслідок цього на поверхні комплексів (ГДТМА) HCr_2O_7^- замість комплексів (ГДТМА) $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

Дослідження процесів сорбції хроматів на органомодифікованих палигорськіті та сепіоліті проведено з використанням катіонних ПАР: гексадецилтриметиламоній та додецилтриметиламоній (ДДТМА) бромідів [220]. Максимальні значення сорбції ПАР (у дужках наведено сорбційну ємність за хроматами) сягають для модифікованих ГДТМА палигорськіті 520 (42) ммоль/кг, сепіоліту — 260 (34) і модифікованого ДДТМА палигорськіті — 260 (17) ммоль/кг. Ці значення перевищують аналогічні для інших органомодифікованих мінералів, які становлять 60 (13) ммоль/кг для ГДТМА-каолініту; 160 (18) — для ГДТМА-іліту і 200 (11) ммоль/кг — для ГДТМА-цеоліту. Для модифікованого ГДТМА

сметиту максимальна кількість сорбованої ПАР сягає 3000 ммоль/кг, а кількість сорбованих хроматів — тільки 53 ммоль/кг, що можна пояснити щільною упаковкою молекулами ПАР міжшарового простору мінералу і тому блокуванням доступу до сорбційних центрів хромат-іонів.

Цетилпіридиній бромід використано для модифікування монтморилоніту; максимальна адсорбція становить 18,05 мг/г, причому зі збільшенням рН величина адсорбції зменшується [104]. Зниження адсорбції корелює зі зменшенням заряду поверхні, визначеному з даних щодо електрофоретичної мобільності частинок сорбенту.

Іншим методом модифікування набухаючих глин, використаним для підвищення їх сорбційної активності щодо хромат-іонів, є інтеркаляція їхнього міжшарового простору з використанням насамперед комплексних іонів алюмінію, а також великорозмірних іонів інших металів. Для піларованого монтморилоніту з використанням іонів Fe, Zr і Fe/Zr як модифікаторів максимальна сорбційна ємність за іонами Cr(VI) становила 16,24, 19,24 і 22,34 мг/г [380].

Можливість підвищення сорбційної здатності піларованих глин вивчено з використанням комбінованих методів модифікування, що включає також використання ПАР [172]. Показано, що послідовність процесів модифікування (одночасне модифікування цетилтриметиламоній бромідом і гідроксополікатіоном алюмінію; послідовне модифікування ПАР і гідроксополікатіоном алюмінію) обумовлює виникнення різних структур. Найбільшу сорбційну здатність виявлено для зразків, оброблених спочатку з використанням гідроксополікатіона алюмінію, а потім ПАР (11,970 мг/г). Для зразків, оброблених спочатку ПАР, або за одночасного модифікування ці значення сягають 6,541 і 9,090 мг/г відповідно.

Вивчення сорбційних властивостей композиційних сорбентів на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза і глинистих мінералів свідчить про їхню високу ефективність при очищенні вод від сполук Cr(VI) [142, 295]. Досліджено композиційні сорбенти, отримані різними методами, у тому числі з використанням органомонтморилоніту і піларованого бентоніту [218, 360]. Так, для залізовмісного сорбенту на основі шарувато-стрічкового силікату — сепіоліту — максимальна сорбція іонів Cr(VI) становить 43,86 мг/г, що є одним з найвищих показників, отриманих при сорбції сполук шестивалентного хрому [218]. При одночас-

ному видаленні сполук арсену і кадмію сепіолітом, модифікованим нанорозмірним нуль-валентним залізом, максимальна адсорбційна здатність до As(III) і Cd(II) становила 230,29 і 11,37 мг/г відповідно [64]. Найбільша адсорбційна ємність для Cd(II) нанорозмірним нуль-валентним залізом, нанесеним на каолінит, дорівнює 104,7 мг/г [147].

3.3.2. Сорбція іонів урану

Уран — один з найпоширеніших і найбільш використовуваних радіоактивних елементів, він належить до сімейства актиноїдів (5f-елементи). Природний уран містить три ізотопи ^{238}U (99,27 %), ^{235}U (0,72 %) і ^{234}U (0,0054 %), період піврозпаду яких становить $4,51 \cdot 10^9$, $7,1 \cdot 10^8$ і $2,47 \cdot 10^5$ років відповідно [32, 45, 58].

Урану властива досить складна хімія його водних розчинів. Цей елемент може перебувати у чотирьох ступенях окиснення: III, IV, V і VI, проте найбільш характерними є IV і VI [5, 52]. Для форм урану в навколишньому середовищі визначальну роль відіграють окисно-відновні реакції. Області термодинамічної стабільності різних форм урану у водних розчинах зазвичай визначають як функцію рН і окисно-відновного потенціалу у вигляді так званих [Eh—рН]-діаграм, або діаграм Пурбе [2].

У поверхневих, підземних і стічних водах уран перебуває в ступені окиснення VI або IV, при цьому у поверхневих і стічних водах в аеробних умовах найбільш характерний максимальний ступінь окиснення [52]. Розмір катіона шестивалентного урану (ураніл-іона UO_2^{2+}) є більшим, ніж усіх відомих природних катіонів, і становить $0,264 \cdot 0,684$ нм. Тому такий іон не може ізоморфно заміщати інші катіони у структурах різних мінералів і легко утворює власні сполуки [52].

Мінерали урану поділяються на первинні (уран у них перебуває у ступені окиснення IV) і вторинні (уран у ступені окиснення VI). Один з найважливіших мінералів урану, безводний оксид ураніт ($x\text{UO}_2 \cdot y\text{UO}_3$), є діоксидом урану з невеликим вмістом триоксиду; він утворився в результаті окиснення киснем повітря. Уранова смоляна руда — настуран — не має кристалічної будови. Уранові черні — пухкі аморфні речовини змінного складу, є результатом окиснення і руйнування уранітиту або настурану. Силікати урану, кофінит USiO_4 і ураноторит $\text{Th}_{(1-x)}\text{U}_x\text{SiO}_4$, є більш рідкісними мінералами. Усі первинні мінерали урану мають чорне забарвлення [5, 52].

Вторинні мінерали урану характеризуються яскравим забарвленням (жовтим, зеленим, помаранчевим), властивим солям іона уранілу. Передусім це силікати, фосфати, ванадати тощо: уранофан $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, отеніт $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, карнотит $\text{K}_2(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ й інші [5,52].

Для урану характерні високі комплексоутворювальні властивості [32, 58, 67, 176]. З неорганічних лігандів найважливішими є карбонат-, сульфат-, фторид-, фосфат- і гідроксид-іони. При цьому утворення аквагідроксокомплексів уранілу можливе з різним ступенем заміщення аквагруп у координаційній сфері комплексного іона $[\text{UO}_2(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{2-n}$ (n — від 0 до 6).

У поверхневих і підземних водах уран може утворювати різноманітні комплексні сполуки з природними й техногенними лігандами. Їх експериментальне визначення із залученням сучасних фізико-хімічних методів, таких як лазерна флуоресцентна спектроскопія з роздільною здатністю у часі або рентгенівська абсорбційна спектроскопія (методи EXAFS і XANES), є досить складним експериментальним завданням [42].

Для визначення форм урану в підземних і стічних водах зі складом, близьким до складу реальних забруднених вод, розраховано існування різних форм урану у водах залежно від рН середовища [24]. Розрахунки проведено для рівноваг у чистих водних розчинах, а також за наявності таких важливих комплексоутворювальних речовин техногенного походження, як ЕДТА (етилендіамінтетраоцтова кислота), НТА (нітрилтриоцтова кислота), Na_2CO_3 і HAc (оцтова кислота) на підставі відомих констант комплексних сполук урану $\text{U}(\text{VI})$ [8]. Розглянуто також реакції з ураніл-іоном таких важливих природних комплексоутворювачів, як гумінові речовини (гумінові та фульвінові кислоти — ГК і ФК) (рис. 3.4).

З рис. 3.4 бачимо, що при концентраціях 10^{-4} моль/дм³ $\text{U}(\text{VI})$ у водних розчинах (рН < 5) перебуває переважно у вигляді вільного ураніл-іона.

У діапазоні рН 5—9 характерною є полімерна однозарядна форма $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^{5+}$; при рН > 9 $\text{U}(\text{VI})$ переходить у гідроксидну форму $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (див. рис. 3.4, а).

При концентрації HAc 0,1 моль/дм³ вплив аніонів на розподіл форм урану стає помітним тільки у кислій області рН (рис. 3.4, з). Основну частину комплексів урану з ацетат-іонами

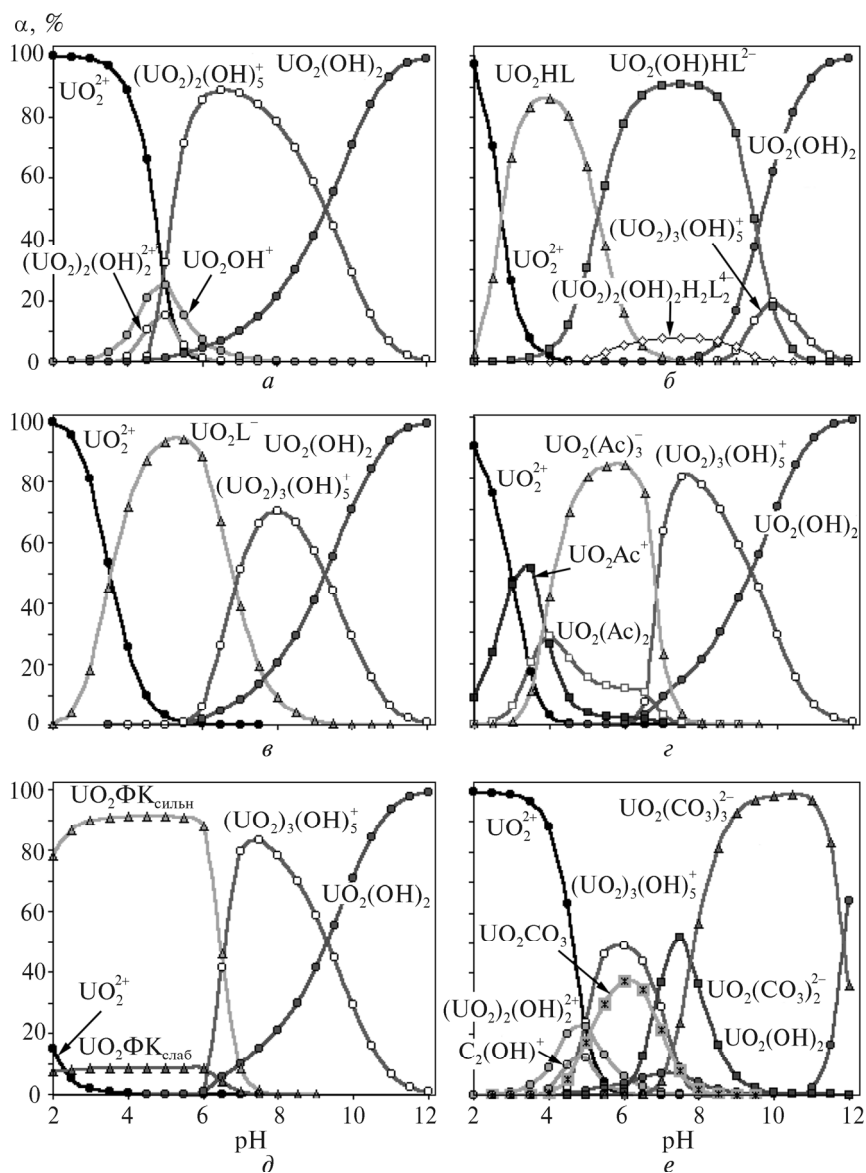


Рис. 3.4. Розподіл різних форм U(VI) у чистих водних розчинах (а) і за наявності природних і техногенних комплексоутворювачів: ЕДТА (б), НТА (в), НАс (г), ФК (д), Na_2CO_3 (е) [24]

складає негативно заряджений $\text{UO}_2(\text{Ac})^{3-}$, при цьому частки нейтрального та позитивно зарядженого комплексів є меншими. Ацетатні комплекси урану переважають при рН 3—7.

Комплекси уранілу з карбонат-іонами характерні в основному для лужної області рН (рис. 3.4, *е*), проте з підвищенням концентрації карбонатів більш як 10^{-3} моль/дм³ вони можуть утворюватися не тільки у нейтральному, а й у слабкокислому середовищі. Найбільш стабільною при цьому є форма $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$.

Фульватні комплекси урану (100 мг/дм³ ФК), як і комплекси з ацетат-іонами, утворюються в діапазоні $2 < \text{pH} < 6,5$. При підвищенні рН вони починають руйнуватися. Утворення UO_2OH^+ і $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$ спостерігається в діапазоні рН 4—6, проте їх концентрація незначна (рис. 3.4, *д*).

Наявність у водних розчинах таких техногенних комплексотворювачів, як ЕДТА ($5 \cdot 10^{-4}$ М), зумовлює істотне пригнічення гідролізу урану й утворення його вельми стійких трилонатних форм у діапазоні рН 3,5—9,0. При рН 7—9 фіксуються також продукти гідролізу $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, при рН > 10 — нейтральні форми $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ (рис. 3.4, *б*). Наявність у розчині НТА ($5 \cdot 10^{-4}$ М) приводить до утворення комплексів U-НТА (рис. 3.4, *в*), переважання яких над продуктами гідролізу іонів урану спостерігається при рН 4—7 [24].

Комплекси ураніл-іона з фосфат-іонами (UO_2HPO_4 й UO_2PO_4^-) також вирізняються досить високою стабільністю. Між тим стабільність комплексів урану із сульфат-, фторид- і хлорид-іонами, наявність яких необхідно враховувати за високої концентрації цих аніонів у водах, є значно меншою, ніж для карбонатних і фосфатних комплексів [149].

Основними джерелами забруднення навколишнього середовища сполуками урану є підприємства ядерно-паливного циклу (ЯПЦ) [8, 19, 30, 33, 287]. У зв'язку зі збільшенням потреби в електроенергії, що виробляється атомними станціями, у найближчі роки очікується збільшення обсягів виробництва уранового палива [287].

Тому питання захисту навколишнього середовища в ЯПЦ набувають все більшої актуальності. Значно меншою мірою забруднення навколишнього середовища пов'язане із застосуванням боеприпасів зі збідненим ураном, яке має місце тільки у місцях збройних конфліктів [45].

Загальна схема отримання уранових концентратів із руд включає видобуток гірничорудної маси методом підземного видобутку або ж використання свердловинного підземного вилуговування та купчастого вилуговування. Для уранових руд обов'язковою технологічною операцією є дроблення та подрібнення гірничорудної маси. Наступна найважливіша операція у гідрометалургії — вилуговування урану з метою його найбільш повного та селективного розчинення. Залежно від хімічного складу руди застосовують два основні способи вилуговування руд: кислотне і карбонатне (содове). Для руд з високим вмістом карбонатів доцільно застосовувати содове вилуговування, оскільки у цьому разі витрати реагентів є нижчими, ніж при кислотному вилуговуванні. Навпаки, при обробці руд із високим вмістом кварцитів і силікатів оптимальним є застосування кислот (насамперед сірчаної), які погано розчиняють ці мінерали [5, 8].

Побічним продуктом операції вилуговування є велика кількість рідких відходів: до 3 т при сірчаноокислому вилуговуванні і до 1 т при содовому на 1 т уранової руди. Такі рідкі відходи становлять істотну небезпеку для навколишнього середовища, тому що містять значну кількість токсикантів: сульфатів, фторидів, нітратів металів, солей амонію, сполук арсену, свинцю, міді, молібдену, ванадію і, нарешті, власне урану. Найпоширенішим методом знешкодження рідких відходів є обробка їх за допомогою вапна («вапнування») до $\text{pH} > 8$ з можливим додаванням солей барію. Сульфати, які містяться у відходах, при цьому зв'язуються у малорозчинний гіпс, а вміст радію та інших небезпечних елементів знижується у кілька разів [5, 33]. Однак довгострокова небезпека від хвостосховищ навіть із затверділими відходами уранового виробництва зберігається протягом тривалого періоду, особливо у разі випадання кислих дощів, що має місце у промислових регіонах, або впливу інших несприятливих факторів [83, 225, 368].

При застосуванні екстракційної схеми найбільшу небезпеку становлять алкіламіни, алкілфосфати, керосин й інші органічні речовини, однак обсяг їх при правильній організації виробничого процесу, як правило, невеликий [5].

З недавніх пір джерелом радіоактивного забруднення навколишнього середовища у місцях локальних бойових конфліктів стали боєприпаси зі збідненим ураном. Останній є побічним продуктом збагачення урану при виробництві ядерного палива і являє собою природний уран зі зниженим вмістом в ньому ^{235}U .

Використання такого урану у військових цілях обумовлено його значною щільністю (19 г/см^3), високою температурою плавлення, пірофорністю і межею міцності на розрив, співмірною з такою межею для більшості сталей. Ці обставини роблять металічний збіднений уран ідеальним матеріалом для отримання на його основі боеприпасів і посиленних бронематеріалів. Основна потенційна небезпека для навколишнього середовища при застосуванні боеприпасів на основі збідненого урану полягає у довгостроковому забрудненні водного басейну сполуками урану [45].

В Україні підприємства ядерно-паливного циклу розміщені у Криворізькому басейні, а гідрометалургійний та сірчаноокислотний заводи — у м. Жовті Води. Район розміщення цього міста характеризується складними гідрогеологічними умовами через геолого-структурні особливості території, а також активною господарською діяльністю. Раніше операції з переробки уранових руд проводилися також на Придніпровському хімічному заводі у м. Кам'янське (колиш. м. Дніпродзержинськ) [8, 12].

Пульпа, що утворюється після сірчаноокислотного вилуговування уранової руди на гідрометалургійному заводі, містить крім сполук урану значну кількість сульфатів і розміщується на даний час у відкритих хвостосховищах. Хвостосховище у Жовтих Водах розташовано на відстані 1,5 км на південь від міста і складається з двох секцій, одна з них завдовжки 1,8 км, завширшки — 0,9 км; загальна площа становить 98,4 га, а корисний об'єм — близько $5,4 \cdot 10^6 \text{ м}^3$.

Інша частина хвостосховища має площу 151,8 га, а запроєктований об'єм дорівнює $25,84 \cdot 10^6 \text{ м}^3$. Воно має ставок — відстійник об'ємом 1544 тис. м^3 за середньої глибини 2,5 м і поверхні водного дзеркала 624 тис. м^2 . Загальний обсяг хвостів, накопичений у хвостосховищі з початку його експлуатації, сягає 35,02 млн м^3 , а загальна α -активність — $1,7 \cdot 10^{15}$ Бк [24].

Розташування у районі Жовтих Вод екологічно небезпечних промислових об'єктів і хвостосховищ обумовлює підвищену концентрацію забруднювальних речовин у поверхневих і підземних водах регіону. Деякі дані стосовно концентрацій забруднювальних речовин у р. Жовта та в підземних водах (близько хвостосховища уранових відходів) наведено у табл. 3.7 і 3.8.

Дані щодо будови комплексів урану на поверхні глинистих мінералів були отримані переважно з використанням методу EXAFS [318, 331]. Розгляд процесів вилучення сполук урану з водних се-

Таблиця 3.7. Середньорічні концентрації забруднювальних речовин у р. Жовта

Рік	Показник якості											
	pH	O ₂	БСК	ХСК	Зав. р.	С. зал.	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻
2005	8,3	10,1	2,8	25,7	12,38	2095	351,9	215,3	948,0	0,42	0,161	21,6
2006	—	8,3	3,4	—	15,50	2318	338,1	234,0	1074,5	0,71	0,230	32,3

БСК — біологічне споживання кисню; ХСК — хімічне споживання кисню; Зав. р. —

Таблиця 3.8. Хімічний склад підземних вод

№ точки відбору	pH	SO ₄ ²⁻ , мг/дм ³	NO ₃ ⁻ , мг/дм ³	Мінералізація, мг/дм ³	²³⁸ U, Бк/м ³
1	7,6	2512	310	4746	1250
2	7,5	1315	49	2767	5704
3	7,9	1475	0	2877	2034

Закінчення табл. 3.8

№ точки відбору	Ni, мг/дм ³	Cu, мг/дм ³	Fe, мг/дм ³	Co, мг/дм ³	Mn, мг/дм ³	Zn, мг/дм ³	Pb, мг/дм ³	Cd, мг/дм ³
1—3	<0,05	<0,033	0,1	<0,06	0,104	<0,01	<0,19	<0,013

редовищ обов'язково має включати як один з можливих механізмів осадження малорозчинних продуктів гідролізу та солей U(VI) на поверхні глинистих частинок.

Роль цих процесів стає значущою вже при концентраціях урану 10^{-5} моль/дм³ [110, 208, 250]. Тому дослідження сорбованих поверхневих комплексів уранілу спектральними методами мають виключати при приготуванні зразків діапазон концентрацій початку простого осадотворення на поверхні [173].

Аналіз численних результатів дає можливість дійти висновку про іонообмінний механізм сорбції U(VI) у вигляді зовнішньосферних комплексів переважно на базальних поверхнях глинистих частинок при малих значеннях pH середовища і/або його низькій іонній силі. У разі ж підвищення pH середовища (або його іонної сили) сорбція внутрішньосферних комплексів стає міцнішою на бічних гранях часток мінералів [331]. При цьому переважають бідентатні комплекси з найбільш реакційноздатними амфотерними поверхневими алюмініольними групами [117, 169,

(с. Іскрівка)

води (мг/дм ³)												
PO ₄ ⁻³	Ca	Mg	Fe	Cu	Zn	Cr	Mn	Pb	Ni	Co	Cd	Нафто-продукт
2,52	149	134	0,39	0,017	0,01	0,02	0,037	0,015	0,063	0,033	0,0050	0,29
1,50	188	116	0,35	0,018	0,01	0,02	0,036	0,014	0,062	0,032	0,0051	0,35

завислі речовини; С. зал. — сухий залишок.

200, 201]. Для залізовмісних зразків необхідно враховувати також активність Fe(O,OH)₆ центрів у октаедричних позиціях на бічних гранях, значення сорбції на яких можуть перевищувати такі для Al(O,OH)₆-центрів [109].

Вивчення процесів сорбції іонів U(VI) на каолінітах різного ступеня кристалічності з розчинів, які містять іони уранілу в широкому діапазоні вихідних концентрацій, показує, що максимальні значення сорбції для добре окристалізованого каолініту сягають $1,76 \cdot 10^{-5}$ моль/г. Для погано окристалізованих зразків ці значення істотно нижчі — $3,86 \cdot 10^{-6}$ моль/г [106]. Відповідно до сорбції, що переважає, залежно від рН розчину різних форм U(VI) можна виділити на поверхні каолініту чотири типи сорбційних центрів. При цьому позитивно заряджені гідроксильовані (UO₂²⁺ і UO₂(OH)⁺) і силікатні іони (UO₂(H₃SiO₄)⁺) адсорбуються в діапазоні рН 2—6, тоді як при рН > 7 домінує сорбція негативно заряджених форм (UO₂(OH)₃ і UO₂(OH)₄²⁻) [274].

Сорбція іонів U(VI) на бентонітових глинах носить такий самий характер, як і на каолінітових, з переважанням іонообмінного механізму або ж з утворенням міцних поверхневих комплексів залежно від зовнішніх умов [91, 332]. Сорбція за механізмом поверхневого комплексоутворення успішно описується у рамках відповідних моделей в широкому діапазоні концентрацій [101].

Для добре окристалізованого магнієвого шаруватого силікату тальку з ненабухаючою структурою типу 2 : 1 встановлено досить високі значення сорбції іонів урану — до 41,6 мг/г [305]. Співмірні за порядком значення сорбції отримано й для гідрослюдистих глин (~ 0,0002 моль/г), основний мінерал яких, гідрослюда, близька за структурою до тальку, однак характеризується значно меншим ступенем окристалізованості, але більшою питомою поверхнею [151].

Для шарувато-стрічкового силікату сепіоліту максимальна сорбційна здатність за іонами U(VI) дорівнює 34,61 мг/г [129], а для атапульгіту (палигорськиту) — $2,03 \cdot 10^{-5}$ моль/г [320].

Різноманіття форм урану в природних і стічних водах порівняно з іонами важких металів обумовлює недостатню ефективність застосування природних силікатів у їх нативній формі, без додаткової обробки, у процесах сорбції сполук урану та доцільність обов'язкового застосування відповідних методів модифікування поверхні.

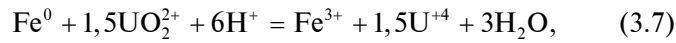
Завдяки високій спорідненості фосфатних груп і до сполук урану виявилось ефективним використання фосфорної кислоти для модифікування глинистих мінералів [78]. При цьому значно підвищується їх адсорбційна здатність щодо урану: сорбційна ємність активованої фосфорною кислотою палигорськиту зросла в 9,0 разів, монтморилоніту — у 8,9, каоліну — в 6,7 раза.

Наявність в урановмісних розчинах як позитивно, так і негативно заряджених форм з переважанням тих чи інших залежно від рН середовища визначає перспективність застосування органофілізації мінералів катіонними ПАР (четвертинними амонієвими основами), за якої на поверхні частинок формуються як негативно, так і позитивно заряджені ділянки — активні центри процесів сорбції. Так, органобентоніт з різним ступенем модифікування поверхні показує високу ефективність стосовно іонів U(VI) у широкому діапазоні рН [107]. Максимальні значення сорбції на органобентоніті, модифікованому ГДТМА, становлять 17,39 і 12,44 мг/г при рН середовища 7 і 9 відповідно [171]. Для модифікованого ГДТМА шарувато-стрічкового силікату сепіоліту також досягається значна сорбція аніонних форм U(VI) в лужному діапазоні рН [145].

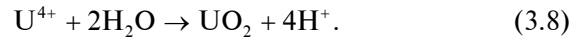
Широкі можливості при видаленні з вод різних форм урану з використанням дисперсій нуль-валентного заліза, і особливо нанорозмірного нуль-валентного заліза, показано та проаналізовано останнім часом у численних оглядових працях [123, 181, 263]. Така значна реакційна здатність нуль-валентного заліза обумовлена не тільки сорбційними властивостями активних центрів на його високорозвинутій поверхні, а і його здатністю виявляти донорні властивості в окисно-відновних реакціях за участю шести-валентного урану, що відбуваються з утворенням малорозчинних сполук чотиривалентного урану.

Іони U(VI) легко утворюють поверхневі комплекси зі складовими верхнього шару «core-shell» структури частинок нуль-валентного заліза — оксидами (FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄) [253, 273, 338]

та гідроксидами заліза (FeOOH) [160, 241, 293]. До того ж можливим є і відновлення U(VI) в U(IV) при окисненні Fe(II) поверхневої плівки частинок нуль-валентного заліза або ж в разі прямої передачі електрона із середини зерна частинок за сумарною реакцією [181, 256, 352]:



$$E^0 = +0,17 \text{ В},$$



Таким чином, у процесах іммобілізації U(VI)-частинками нуль-валентного заліза можна виділити дві основні стадії. На першій Fe⁰ окиснюється за реакціями

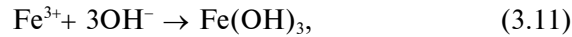


$$\phi^0\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^0 = -0,440 \text{ В},$$

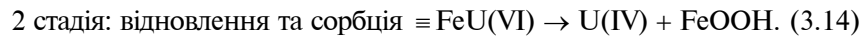


$$\phi^0\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} = -0,771 \text{ В}.$$

У водному середовищі Fe(III) реагує з OH-іонами чи H₂O з утворенням погано окристалізованих гідроксидів заліза:



Гідроксиди заліза змінного складу, які входять до складу поверхневої плівки, на першій стадії утворюють міцні внутрішньо-сферні комплекси зі сполуками урану. Друга стадія включає процеси безпосереднього відновлення U(VI) до U(IV):



Використання нанорозмірних порошоків нуль-валентного заліза у природоохоронних технологіях, однак, пов'язане зі значними труднощами через їхню високу схильність до швидкого окиснення й агрегування. Тому для зниження впливу цих факторів використовують методи модифікування із застосуванням різних високомолекулярних сполук, які створюють захисну плівку на поверхні частинок, що й перешкоджає швидкому окисненню та агрегації останніх [113].

Іншим ефективним методом вирішення цього питання є застосування методу іммобілізації наночастинок нуль-валентного заліза на високорозвинутій поверхні органічних і неорганічних носіїв: активованого вугілля, силікагелю, діатоміту, целюлози, графену, глинистих мінералів [113, 263]. Використання композитів на основі останніх (монтморилоніту) дає можливість забезпечити значно вищу ефективність видалення з вод сполук U(VI) (99,2 %), ніж при застосуванні нестабілізованого нуль-валентного заліза (48,3 %) або позитивно заряджених частинок Al-піларованого бентоніту з іммобілізованим нуль-валентним залізом (65,6 %) [292]. Такий результат досягається насамперед унаслідок запобігання агрегації частинок та інтенсифікації масоперенесення іонів U(VI) до всієї вільної поверхні частинок нанозаліза. Сам Na-бентоніт також може сприяти процесу відновлення U(VI) іонами Fe(II), які, адсорбуючись на його поверхні, ефективно взаємодіють із сорбованими іонами урану [292]. Висока ефективність видалення сполук урану із забруднених підземних вод виявлена і для частинок нанозаліза, іммобілізованих на поверхні ненабухаючого глинистого мінералу іліту [182].

СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ОРГАНОМОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ

4.1. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ ОРГАНІЧНИМИ РЕЧОВИНАМИ

Модифікування поверхні шаруватих силікатів органічними речовинами дає можливість значно підвищити їх сорбційні властивості по відношенню до неіонних органічних сполук і аніонних форм небезпечних неорганічних токсикантів (хрому, арсену, урану та ін.). Як речовини-модифікатори зазвичай використовують сполуки з класу четвертинних амонієвих основ [370].

Енергія адсорбційної взаємодії підвищується по мірі збільшення довжини вуглеводневого ланцюга в алкіламонієвому катіоні внаслідок зростання внеску вандерваальсових сил до сумарної енергії. Тому поверхню глин найчастіше модифікують алкіламонієвими катіонами з кількістю вуглецевих атомів понад 10. Так, одним з тих, що найчастіше використовують для модифікування, є гексадецилтриметиламоній хлорид. Обмін великих за розміром органічних катіонів на неорганічні практично не відбувається, тоді як їх обмін на інші великорозмірні органічні катіони здійснюється досить легко [322].

Внаслідок переважно гідрофільної природи поверхні глинистих мінералів вони є неефективними для видалення різних за своєю природою органічних сполук. Після модифікування поверхні мінералів довголанцюговими органічними сполуками вони набувають підвищеної сорбційної здатності щодо незаряджених органічних молекул [185]. Так, застосування орґано-модифікованого монтморилоніту для видалення фенолу з вод свідчить про ефективність при використанні алкіламонієвих катіонів з довжиною вуглеводневого ланцюга від $C = 2$ до $C = 18$, причому максимум ефективності було досягнуто за довжини ланцюга в 12 атомів вуглецю [370].

Використання орґаноглин можливе при очищенні забруднених вод від органічних речовин після різних технологічних про-

цесів [121]. Однак найперспективнішими вони можуть бути як активний поглинальний компонент при створенні бар'єрів для ізоляції токсичних органічних відходів [227, 290], що дає змогу збільшити термін їх служби в 5—10 разів [348]. Запропоновано також створювати зони органофілізованих ґрунтів безпосередньо на шляху потоків підземних вод, забруднених органічними токсикантами, внесенням ПАР-модифікатора через пробурені свердловини. Речовини-забруднювачі при цьому сорбуються на органофілізованих глинистих частинках і можуть зазнавати подальшої мікробної деструкції [103, 363, 365].

Для сорбції позитивно заряджених форм забруднювачів на глинистих мінералах необхідною умовою є створення на поверхні сорбенту позитивно заряджених ділянок, оскільки самі структурні пакети шаруватих силікатів заряджені негативно. Сорбція органічних катіонів нейтралізує негативний заряд поверхні, причому, за даними електрокінетичних досліджень, зміна знака дзета-потенціалу частинок з негативного на позитивний відбувається стрибкоподібно при перевищенні модифікатором ємності обміну [170, 281, 364].

Між тим, за даними інших фізико-хімічних методів [86, 120], катіони, що модифікують, заповнюють іонообмінні позиції послідовно як у міжшаровому просторі, так і на зовнішній поверхні глинистих частинок навіть за низьких концентрацій модифікатора. Катіонна ємність обміну при цьому зменшується, а аніонна — збільшується. Зменшення катіонної ємності пов'язане з нейтралізацією негативно заряджених ділянок поверхні сорбентів фрагментами органічних катіонів, що несуть позитивний заряд, а збільшення аніонної — з розташованими далеко від поверхні, на іншому кінці вуглеводневих ланцюгів сорбованих молекул, позитивних зарядів.

Значна довжина вуглеводневих радикалів модифікуючих молекул може обумовлювати стеричні перешкоди для їх найщільнішої упаковки на поверхні та створювати умови для формування мозаїчної структури зі збереженням як негативно, так і позитивно заряджених ділянок [323]. Ця обставина створює передумови для сорбції аніонів зі збереженням також деякої катіоно-обмінної здатності.

Модифіковані довголанцюговими КПАР глинисті мінерали показують непогані сорбційні властивості по відношенню до таких небезпечних токсикантів, як радіоїод (компонент радіоактивних відходів) і TsO^4 [131, 275]. Видалення аніонів може відбуватися

за різними механізмами залежно від ступеня заповнення поверхні органічними катіонами. При невеликому заповненні на поверхні домінують окремі катіони, при проміжному — превалюють в основному їхні сольові форми. І нарешті, за високих ступенів заповнення сорбція пов'язана з геміміцелями, що формуються на поверхні. Можливість сорбції іонних пар, які здатні утворюватися з надлишком ПАР за підвищеного їхнього вмісту у розчині, необхідно обов'язково враховувати при розгляді можливого сорбційного механізму [210, 301].

При модифікуванні поверхні каолініту, іліту та смектиту з використанням ГДТМА у кількостях, достатніх для утворення моношару, зафіксовано видалення з водних розчинів хромат-, арсенат- і нітрат-іонів [219, 221]. При цьому показано, що видалення хромат-іонів модифікованими ГДТМА каолінітом і монтморилонітом суттєво залежить від рН розчину, і ефективність адсорбції зменшується з підвищенням рН від 1 до 8, коли вона практично відсутня [203].

4.2. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) НА ПРИРОДНОМУ ТА ОРГАНОФІЛІЗОВАНОМУ ДІАТОМІТІ

Розгляд особливостей селективної сорбції сполук важких металів (ВМ) і радіонуклідів (РН) органофілізованими силікатними матеріалами доцільно почати з кремнеземних матеріалів, які характеризуються наявністю на поверхні сорбційних центрів лише одного типу поверхневих Si—ОН-груп. Експерименти ставили тільки для вивчення сорбції сполук U та Sr як елементів, аніонні форми яких на відміну від негативно зарядженої поверхні природних силікатів можуть сорбуватися на позитивно зарядженій поверхні органофілізованих силікатів.

Як вихідний кремнеземистий матеріал взято діатоміт Боровницького родовища, Польща. Розмір частинок сорбенту, використаного в експериментах, становив менше 0,25 мкм.

Мікрофотографії вихідних зразків показано на рис. 4.1, а. У зразках добре збереглися рештки діатомових водоростей, які, як правило, мають циліндричну та пластинчасту форми з добре розвинутою пористою структурою. Є також дрібні (розбиті) частинки інших видів діатомових водоростей (рис. 4.1, б).

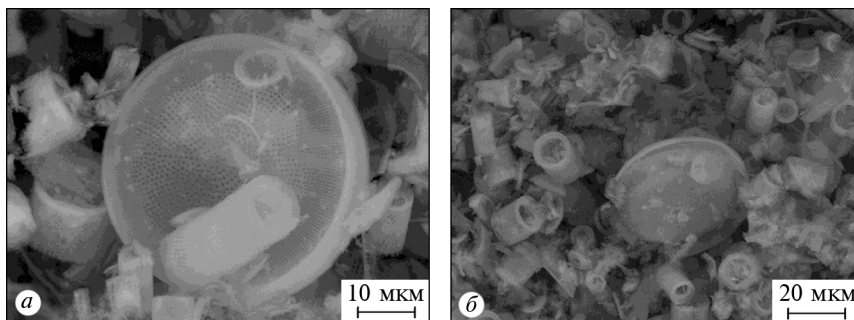


Рис. 4.1. Сканувальні електронні мікрофотографії (СЕМ) діатоміту

З рис. 4.1, *a* видно, що радіус у діатомової водорості становить приблизно 30 мкм, товщина — 7 мкм. Тіло цієї діатомової водорості тісно вкрите порами діаметром 300—500 нм. Довжина діатомових частинок циліндричної форми — 10—20 мкм, зовнішній діаметр 5—10 мкм. Їхня поверхня також вкрита порами діаметром 300—400 нм. Характеристики діатомової поверхні вказують, що цей матеріал може бути успішно модифікований ПАР.

Зразки модифікованого діатоміту отримано обробкою вихідного матеріалу 2%-м розчином ГДТМА у пропорції 1 частка діатоміту на 10 часток розчину. Після 24-годинної експозиції тверду фазу відокремлювали від розчину, промивали дистильованою водою і сушили при 60 °С.

Адсорбційні експерименти та вивчення впливу рН на процеси сорбції проводили при 21 °С, тривалість експерименту становила 60 хв за постійного перемішування реакційної суміші.

Хімічний склад природного діатоміту: 54,5 % О, 35,4 % Si, 7,8 % Al, 1,1 % Fe, 0,5 % К і 0,4 % Na. Вміст ГДТМА у модифікованому діатоміті визначено за концентрацією у зразках органічного вуглецю. Вміст останнього становить 5,56 % (за масою), що відповідає 6,67 % (за масою) ГДТМА. На поверхні діатоміту (рис. 4.2, див. вклейку між с. 96 і 97) можна виділити достатньо великі кластери молекул модифікатора розміром від одного до декількох мікрометрів.

На ІЧ-спектрах природного діатоміту чітко виражено інтенсивні смуги при 3697, 3621, 1631, 1103, 1015, 913, 796, 694, 537 та 469 см⁻¹ (рис. 4.3). Смуги при 3697 і 3621 см⁻¹ обумовлені вільними силанольними групами, а смуга при 1631 см⁻¹ відповідає [Н—О—Н]-коливанням адсорбованих молекул води. Смуги при 1103 і 1015 см⁻¹ відповідають коливанням силоксанових (—Si—

O—Si—)–груп, а при 913 см^{-1} — Si—O–коливанням силанольних груп. Смуги при 796 і 694 см^{-1} обумовлені SiO—H коливаннями, а смуги поглинання при 537 і 469 см^{-1} належать до [Si—O—Si]–коливань [75, 187, 289, 291]. Після модифікування у спектрах зберігаються всі основні лінії, проте у них з'являються і нові інтенсивні смуги поглинання, що відповідають функціональним групам ГДТМА при 2920 , 2851 і 1451 см^{-1} , з яких найсильніші (при 2920 і 2851 см^{-1}) належать до симетричних і асиметричних коливань C—H–груп [188] (рис. 4.3).

Дифрактограми природного та ГДТМА–діатоміту показано на рис. 4.4. Зразки природного діатоміту здебільшого складаються із залишків діатомових водоростей (аморфні фази SiO_2) та слідів таких мінералів, як монтморилоніт (М), каолінит (К), гематит (He) та слюда (Міс). Дифрактограми природного діатоміту практично не відрізняються від таких для оброблених ГДТМА зразків.

Адсорбція U(VI) дуже швидко зростає після початкового контакту (рис. 4.5). Через 35 хв від початку процесу вже була досягнута максимальна адсорбція урану. На наступному етапі (протягом 40—90 хв після початку) спостерігається часткова десорбція (близько 25 %) урану, раніше адсорбованого діатомітом. Цей період інверсії адсорбції може бути зумовлений конкуренцією між обмінними катіонами та іонами водню з поверхні діатоміту з іонами урану із

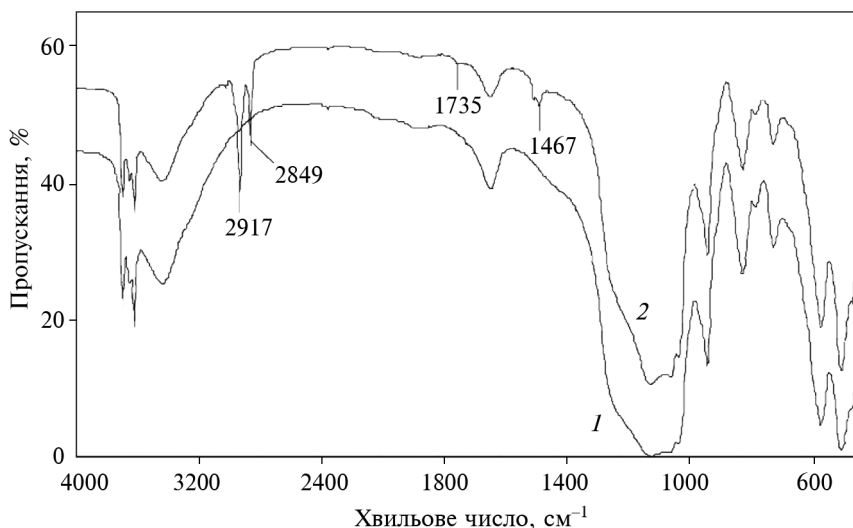


Рис. 4.3. ІЧ-спектри природного (1) та ГДТМА–діатоміту (2)

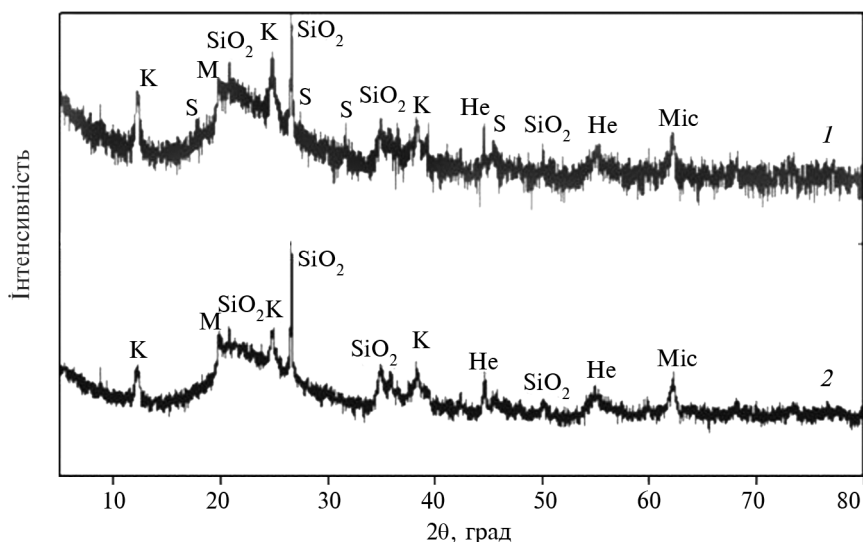


Рис. 4.4. Дифрактограми природного (1) та ГДТМА-діатоміту (2)

розчину. Пізніше адсорбція урану знову зростає, але кількість адсорбованого урану є помітно нижчою (близько 20 %) порівняно з першим періодом швидкої адсорбції. Можна стверджувати, що близько 95 % урану зв'язується протягом перших 45 хв процесу. Явище інверсії з десорбцією іонів урану (близько 10 %) спостерігається від 45 до 90 хв адсорбції. Адсорбція урану потім повільно зростає з часом досягнення плато через 250–300 хв тривалості процесу.

Ізотерми адсорбції іонів урану природним і модифікованим ГДТМА діатомітом наведено на рис. 4.6. Вони були описані за рівняннями Ленгмюра і Фрейндліха (див. нижче).

Метод ІЧ-спектроскопії був використаний для вивчення взаємодії між іонами уранілу та активними групами на поверхні адсорбенту. Для розуміння механізму адсорбції урану на діатоміті досліджували спектри природного чистого діатоміту та природного діатоміту з різним вмістом урану.

На рис. 4.7 наведено інфрачервоні спектри природного діатоміту та зразки діатоміту після адсорбції урану. Дві смуги малих інтенсивностей спостерігаються при 2927 та 2857 cm^{-1} . Їх можна віднести до UO_2^{2+} [289].

4.2. Сорбція урану(VI) на природному та органіфікованому діатоміті

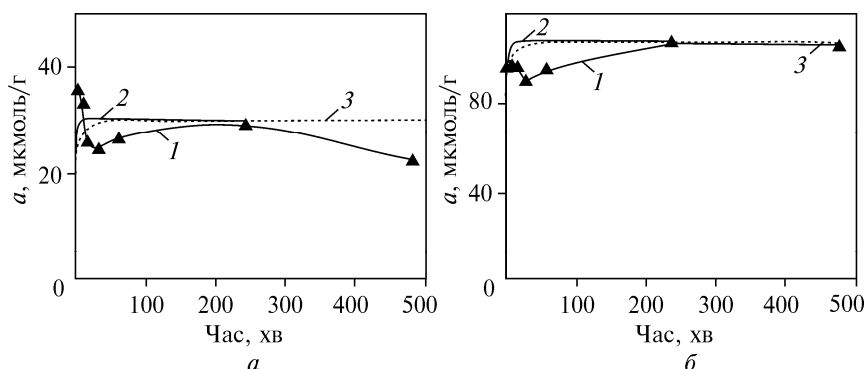


Рис. 4.5. Кінетика сорбції урану на природному (а) та ГДТМА-діатоміті (б): 1 — експериментальні дані; кінетична модель: 2 — 1-го порядку, 3 — 2-го порядку

На дифрактограмах зразків із сорбованими на них іонами урану (рис. 4.8) можна побачити деякі нові піки, яких немає на чистих зразках і які, ймовірно, відповідають сполукам урану.

На дифрактограмах з'являються піки при $31,6^\circ$, $42,5^\circ$, $45,5^\circ$ і 50° 2θ , які мають певну подібність до піків, виявлених в оксидах урану з нестехіометричним складом, таких як $UO_{2,95}$, $UO_{2,87}$, UO_3 (пік $31,6^\circ$ 2θ) та $UO_3 \cdot 2H_2O$, $UO_4 \cdot 2H_2O$ (піки $42,5^\circ$ — $45,5^\circ$ та 50° 2θ). Вузкий, чітко визначений та високоінтенсивний пік $31,6^\circ$ 2θ може вказувати на кристалічні фази оксидів урану.

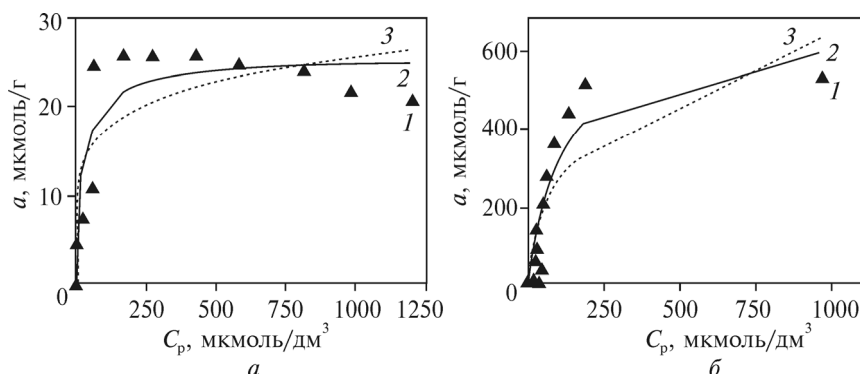


Рис. 4.6. Ізотерми сорбції урану на природному (а) та ГДТМА-діатоміті (б): 1 — експериментальні дані; 2 — відповідність моделі Ленгмюра; 3 — відповідність моделі Фрейндліха

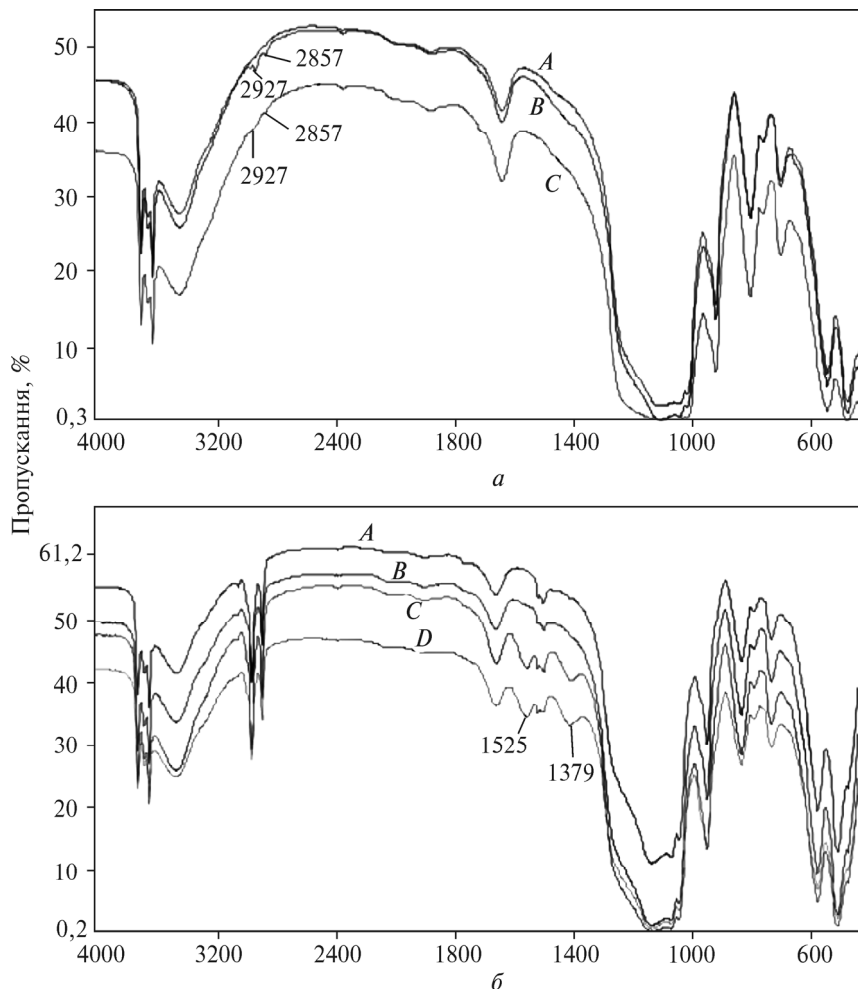


Рис. 4.7. ІЧ-спектри діатоміту з різним вмістом сорбованого урану: *a* — природний діатоміт (*A*, *B*, *C* — 0, 2, 6 мг/г U відповідно); *б* — ГДТМА-діатоміт (*A*, *B*, *C*, *D* — 0, 3, 67, 124 мг/г U відповідно)

Модифікування діатоміту з використанням ГДТМА суттєво впливає на форму залежності сорбції U(VI) від рН (рис. 4.9). При низьких значеннях рН ізотерми сорбції для природного діатоміту і модифікованих зразків є подібними, тоді як при підвищених значеннях рН адсорбція різко зростає і досягає максимальних значень при рН 8: 25,63 мгмоль/г для природного діатоміту і 667,40 мгмоль/г — для модифікованих ГДТМА зразків.

4.2. Сорбція урану(VI) на природному та органофілізованому діатоміті

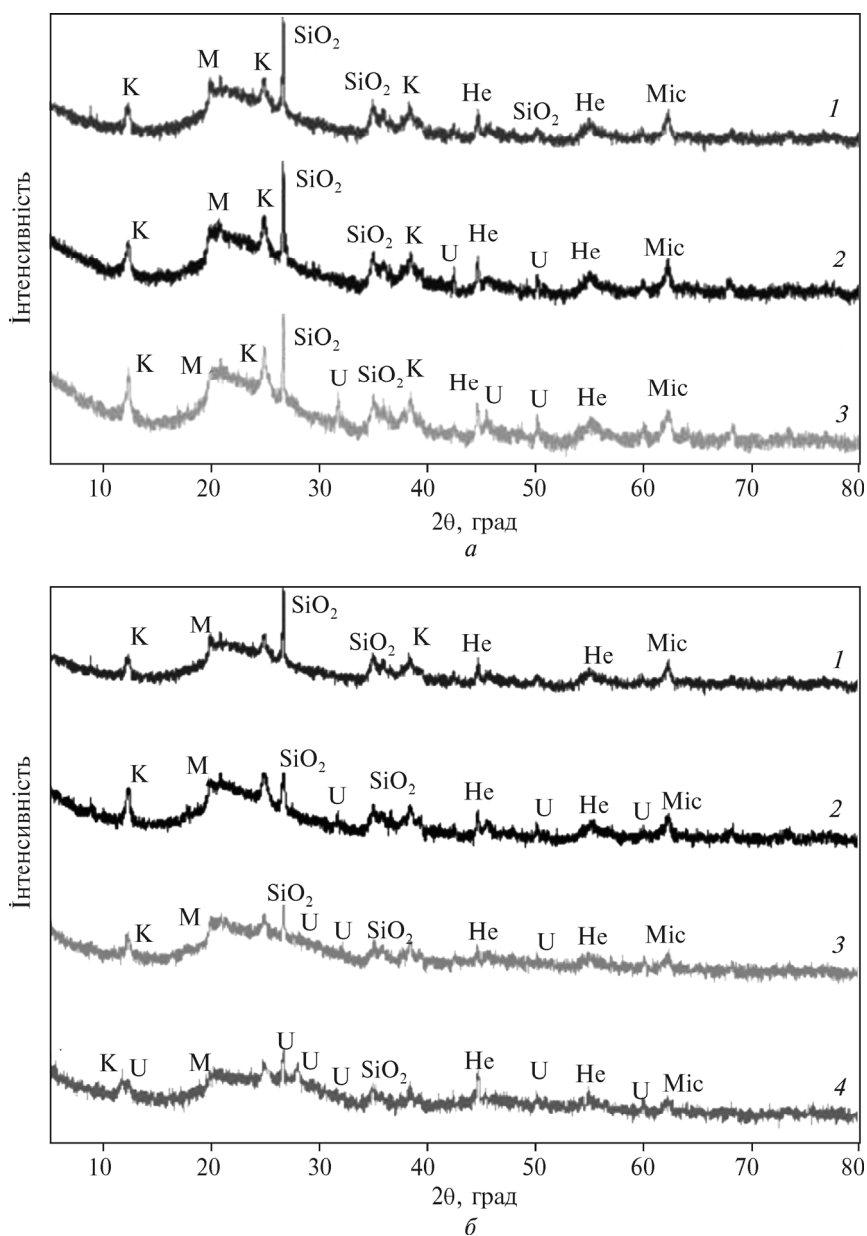


Рис. 4.8. Дифрактограми сорбції урану: *a* — на природному діатоміті (1 — 0, 2 — 2, 3 — 6 мг/г U відповідно); *б* — на ГДТМА-діатоміті (1 — 0, 2 — 3, 3 — 67, 4 — 124 мг/г U відповідно)

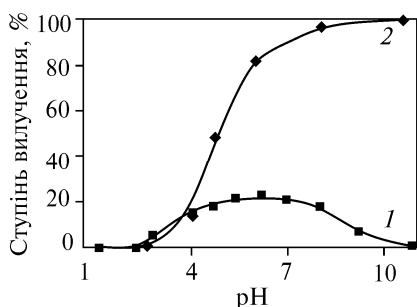


Рис. 4.9. Вплив pH на сорбцію урану на природному (1) та (2) ГДТМА-діатоміті

Для іонів U(VI) характерною є здатність утворювати у водному середовищі широкий спектр різних за природою комплексів при різних значеннях pH. Коли останні близькі до нейтральних, домінуючою формою U(VI) у розчинах є ураніл-іон UO_2^{2+} і його гідросокомплекс

си UO_2OH^+ , $(UO_2)_3(OH)_5^+$, $(UO_2)_4(OH)_7^+$ та ін.

Для діатоміту графік залежності сорбції від pH має характерний дзвоноподібний вигляд з максимумом у нейтральному середовищі, коли відбувається найбільша дисоціація гідроксильних груп $-Si-OH$ з утворенням у процесі сорбції поверхневих комплексів. Подальше зростання pH приводить до зменшення сорбції урану в лужному середовищі, оскільки він перебуває у негативно заряджених формах, які не сорбуються на негативно зарядженій поверхні діатоміту. У результаті модифікування поверхні з використанням ПАР можливе утворення подвійних шарів адсорбованих ПАР, так званих геміміцел, унаслідок чого поверхня сорбенту стає зарядженою позитивно. Негативно заряджені форми урану сорбуються на позитивно зарядженій поверхні діатоміту, тому сорбція у лужному середовищі для модифікованого ПАР діатоміту зростає.

На рис. 4.10 показано адсорбцію U(VI) на ГДТМА-діатоміті як функцію іонної сили.

Очевидно, що рівень адсорбції не залежить від концентрацій NaCl, $CaCO_3$ та Na_2SO_4 . Хоча значення адсорбції за низької іонної сили трохи більші, ніж за високої, це можна вважати результатом

Таблиця 4.1. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для ізотерм сорбції сполук U(VI)

Параметри	Природний діатоміт	ГДТМА-діатоміт
Модель Ленгмюра		
b	0,0338	0,0092
a_{max}	25,63	667,40
R	0,9069	0,9140
S_E	4,2210	83,97
Модель Фрейндліха		
K_f	8,11	45,21
n	0,1672	0,3852
R	0,8258	0,82023
S_E	5,65	118,43

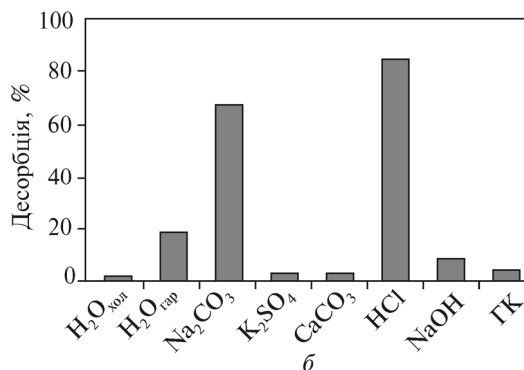
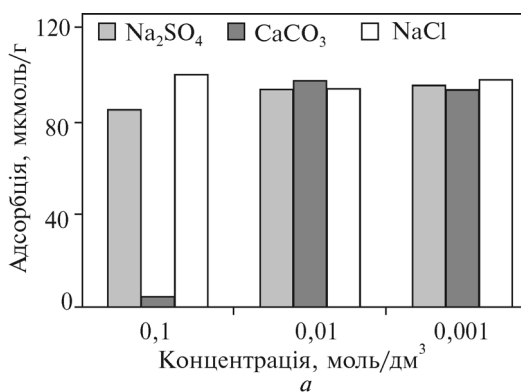


Рис. 4.10. Вплив неорганічних аніонів на сорбцію урану на природному та ГДТМА-діатоміті (а) та вплив реагентів, що вилуговуюють, на десорбцію урану з ГДТМА-діатоміту (б)

експериментальних похибок. Однак значення адсорбції U(VI) на діатоміті є найвищими у розчинах NaCl і найнижчими у розчинах Na₂SO₄. Це можна віднести до можливості утворення позитивно заряджених чи нейтральних комплексів ураніл-іонів з іонами хлору, які добре сорбуються на негативно зарядженій поверхні діатоміту, та утворення негативно заряджених комплексів SO₄²⁻ з іонами уранілу [152], що не сорбуються на поверхні діатоміту.

4.3. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ГДТМА-МОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ

При вивченні особливостей процесів сорбції U(VI) та Cr(VI) з водних розчинів на шаруватих силікатах як об'єкти дослідження взято бентонітову (монтморилонітову) та палигорськітову глини Черкаського родовища. Загальна структурна формула монтморилоніту: $(Ca_{0,12}Na_{0,03}K_{0,03})_{0,18}(Al_{1,39}Mg_{0,13}Fe_{0,44})_{1,96}(Si_{3,88}Al_{0,12})_{4,0}O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$;

КОЕ = 1,0 ммоль/г; загальна структурна формула палигорськіту: $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 4H_2O$; КОЕ = 0,25 ммоль/г.

Вихідні зразки глинистих мінералів монтморилоніту та палигорськіту отримували з відповідних глинистих порід очищенням грубодисперсних мінеральних домішок — кварцу, карбонатів тощо методом седиментації з водно-глиняної суспензії та подальшого центрифугування (розмір частинок < 0,001 мм). Отриману пасту розпускали у 1М розчині NaCl для заміни двозарядних катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} , що утворюють природний обмінний комплекс, на однозарядні катіони Na^+ , які полегшують самодиспергацію глини у воді. Дану операцію проводили двічі. Отриманий мінерал відмивали від залишків хлориду натрію та висушували при 105 °С. Матеріал подрібнювали. Для модифікування використовували фракцію < 0,1 мм. Операцію модифікування проводили аналогічно такій для діатоміту.

Характеристика зразків свідчить про успішне модифікування їх поверхні після обробки ГДТМА. Так, результати рентгенографічних досліджень (рис. 4.11, а) вказують на поступову інтеркаляцію молекул ГДТМА у міжшаровий простір монтморилонітових глини. На це вказує збільшення базального рефлексу на дифрактограмах модифікованих зразків від 1,23 нм для вихідного зразка монтморилоніту

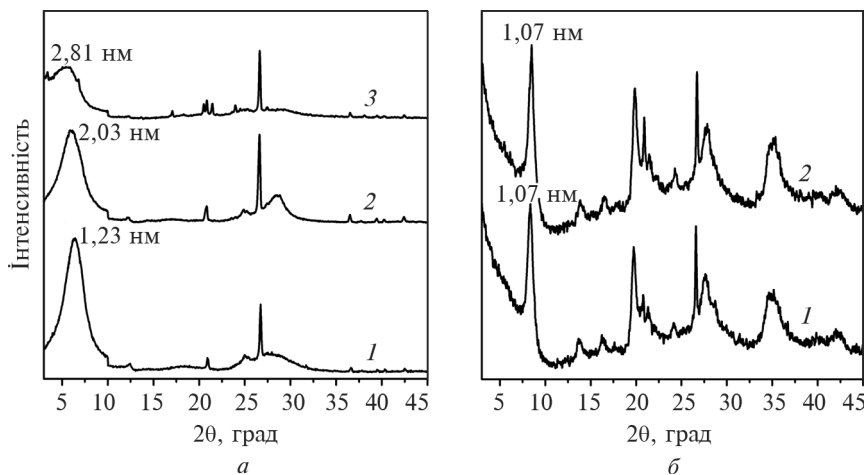


Рис. 4.11. Дифрактограми вихідного (1) і модифікованого при співвідношенні ПАР : КОЕ 1 (2), 5 (3) зразків монтморилоніту (а) та вихідного (1) і модифікованого (2) зразків палигорськіту (б)

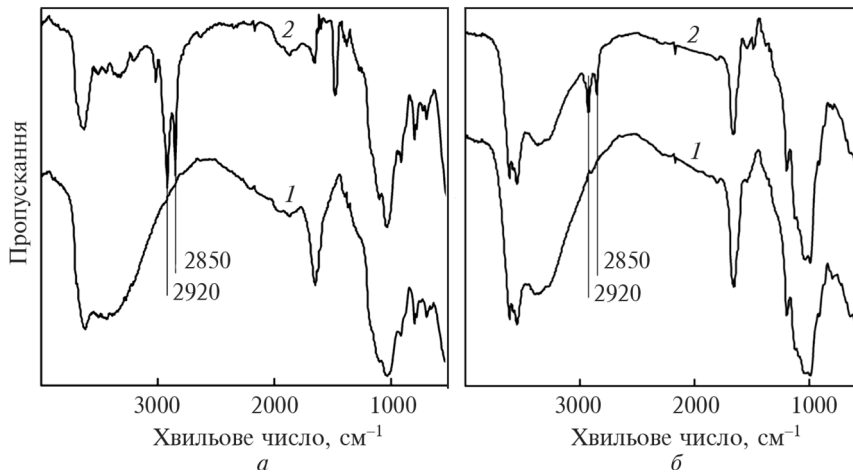


Рис. 4.12. ІЧ-спектри вихідного (1) і модифікованого (2) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б)

до 2,03 і 2,81 нм для зразків, оброблених розчинами зі співвідношенням ПАР : КОЄ 1 : 1 та 1 : 5 відповідно. ІЧ-спектрами це також підтверджується (рис. 4.12, а), про що свідчить поступове збільшення інтенсивності характеристичних смуг коливань груп ($-\text{CH}_2-$) сорбованих молекул ГДТМА при 2920 та 2850 cm^{-1} для зразків, модифікованих розчинами зі збільшенням вмісту ПАР.

Дифрактограми зразків палигорськітових глин перед модифікуванням і після нього (рис. 4.11, б) практично ідентичні внаслідок незмінності їх стрічково-ланцюжкової структури у процесі обробки. Однак поява смуг при 2910 та 2840 cm^{-1} на ІЧ-спектрах (рис. 4.12, б), як і у випадку з монтморилонітом, свідчить про успішне модифікування поверхні мінералу.

Значення гідродинамічного діаметра частинок у розчині наведено у табл. 4.2. Відповідно до її даних системи характеризуються значною полідисперсністю. У вихідних розчинах діаметр частинок для монтморилонітових глин становить приблизно 570 та 4900 нм, для палигорськітових глин — близько 200 та 5100 нм, з переважанням фракції дрібніших частинок. Модифікування глин приводить до збільшення розміру частинок.

Результати визначення ζ -потенціалу залежно від рН водного середовища для вихідних та модифікованих глин ілюструє рис. 4.13. Бачимо, що модифікування поверхні з використанням

Таблиця 4.2. Гідродинамічний діаметр частинок (d) і коефіцієнт полідисперсності (PdI) у розчині вихідних та модифікованих зразків монтморилоніту і палигорськіту

Зразок	ПАР : КОЄ	d , нм	PdI
Вихідний ММТ		$(57 \pm 2) \cdot 10^1$, $(49 \pm 3) \cdot 10^2$	$0,36 \pm 0,02$
Модифікований ММТ	0,5	$(12 \pm 2) \cdot 10^2$, $(24 \pm 8) \cdot 10^1$, $(54 \pm 1) \cdot 10^2$	$0,68 \pm 0,09$
	1	$(46 \pm 3) \cdot 10^2$, $(76 \pm 8) \cdot 10^1$	$0,7 \pm 0,1$
	5	$(77 \pm 9) \cdot 10^1$, $(18 \pm 4) \cdot 10^1$, $(53 \pm 1) \cdot 10^2$	$0,44 \pm 0,03$
Вихідний ПГ		202 ± 6 , $(51 \pm 2) \cdot 10^2$	$0,21 \pm 0,01$
Модифікований ПГ	0,5	$(24 \pm 1) \cdot 10^1$, $(50 \pm 3) \cdot 10^2$	$0,34 \pm 0,04$
	1	$(50 \pm 8) \cdot 10^1$, $(15 \pm 3) \cdot 10^1$	$1,0 \pm 0,1$
	5	$(69 \pm 5) \cdot 10^1$	$0,5 \pm 0,1$

ГДТМА суттєво змінює електроповерхневі характеристики досліджених глин. Для монтморилонітових глин значення ζ -потенціалу визначається дією двох факторів. По-перше, це обумовлений нестехіометричним ізоморфізмом у структурних силікатних пакетах структурний негативний заряд, що визначає електричний потенціал на базальних поверхнях плоских частинок і не залежить від рН. Крім того, на бічних гранях формується заряд іншої природи, що, навпаки, залежить від рН і виникає внаслідок реакцій протонування-депротонування $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ і $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ -груп, які утворюються по так званих розірваних зв'язках $\equiv \text{Si}-\text{O}-\text{Si} \equiv$ і $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$ у структурі мінералу [212].

Значення ζ -потенціалу для вихідного монтморилоніту в усьому діапазоні рН є негативними і становлять $-20 \dots -70$ мВ (рис. 4.13). Треба зазначити при цьому, що точка нульового заряду бічних граней монтморилоніту ($\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$) розміщується у межах $4,0-5,3$, тому основним чинником, який впливає на загальний ζ -потенціал частинок, є сталий негативний заряд алюмосилікатних структурних пакетів [264].

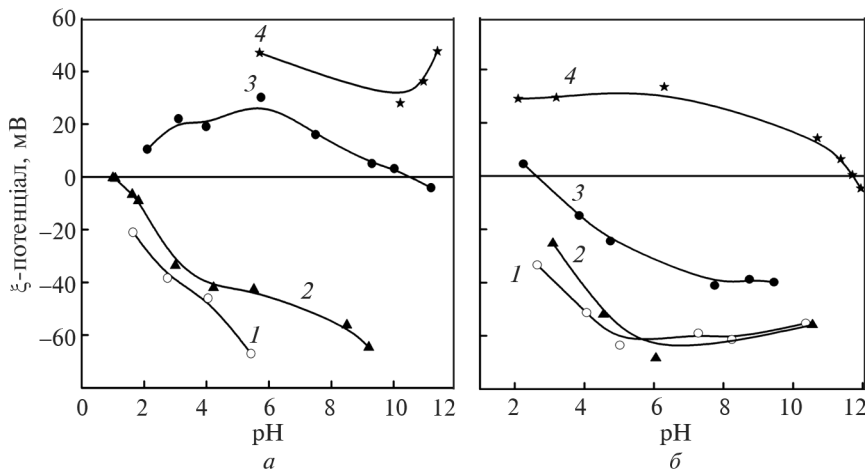


Рис. 4.13. Залежність ζ -потенціалу вихідних (1) та модифікованих (2–4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) від рН середовища при співвідношенні ПАР : КОЭ 0,5 (2), 1 (3), 5 (4)

На початкових стадіях процесу модифікування насамперед відбувається інтеркаляція молекул ГДТМА у міжшаровий простір монтморилоніту [170, 364]. Тому крива залежності ζ -потенціалу від рН для зразків, отриманих за невеликих концентрацій модифікатора у розчині ПАР : КОЭ 0,5, мало відрізняється від такої для вихідної глини. Між тим з підвищенням концентрації ГДТМА у розчині до ПАР : КОЭ 1 на базальних поверхнях частинок замість розвинутого дифузного подвійного електричного шару, що складається з гідратованих катіонів Na та інших катіонів лужних і лужноземельних металів, формується щільний шар сорбованих катіонних ПАР. Це обумовлює збільшення ζ -потенціалу до додатних значень, $\text{pH}_{\text{ТНЗ}}$ зміщується приблизно до 10. При подальшому підвищенні вмісту ГДТМА у розчині (ПАР : КОЭ 5) до значень, близьких до критичної концентрації міцелоутворення, ζ -потенціал має додатні значення в усьому діапазоні рН. На базальних поверхнях частинок при цьому можливе утворення подвійних шарів адсорбованих ПАР, так званих геміміцел [105, 350]. Слід зазначити, однак, що навіть при такому достатньо великому надлишку ПАР у модифікувальному розчині не досягається утворення суцільного подвійного шару ГДТМА на поверхні глинистих частинок. У такому разі спостерігається подальше

збільшення ζ -потенціалу до 40 мВ і вище, що свідчить про завершення формування подвійного шару ГДТМА.

За характером кривих залежності ζ -потенціалу від рН зразки палигорськіту подібні до таких монтморилоніту (див. рис. 4.13). Однак при модифікуванні палигорськіту достатньо великі молекули ГДТМА не можуть пройти у вузькі «цеолітні» канали в структурі мінералу [146]. Тому формування поверхневих шарів відбувається тільки на зовнішній поверхні паличкоподібних частинок.

Перебіг процесів модифікування поверхні монтморилоніту ГДТМА можна проаналізувати за даними вимірювання оптичної густини відповідних дисперсій (рис. 4.14). Так, частинки немодифікованого мінералу, що у природному стані мають в обмінному комплексі переважно іони Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , заряджені негативно і добре диспергуються у воді. В міру перебігу процесу модифікування при заміщенні обмінних неорганічних катіонів на молекули модифікатора й утворення органічного моношару має місце гідрофобізація алюмосилікатної поверхні і, відповідно, флокуляція дисперсії.

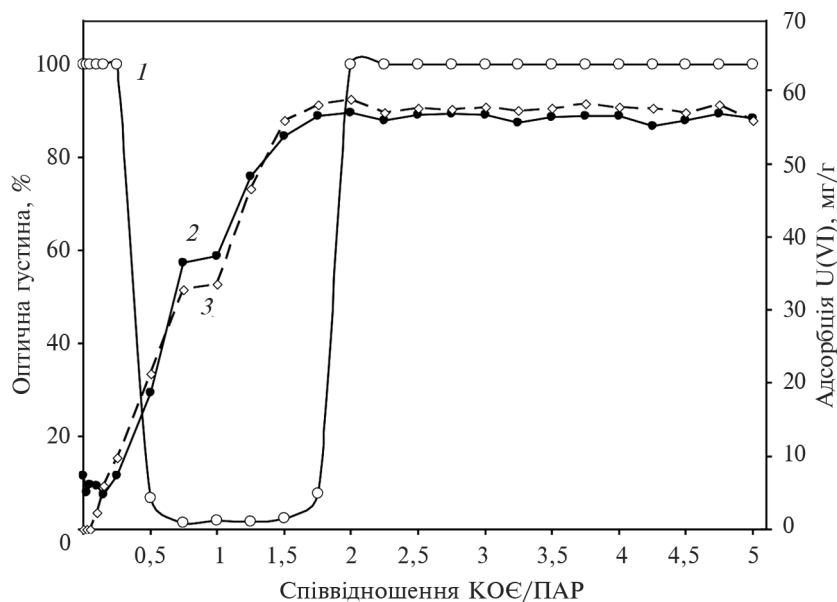


Рис. 4.14. Залежність оптичної густини (1) та адсорбції U(VI) у чистому розчині (2) та у присутності карбонат-іонів (3) від співвідношення КОЕ : ПАР

Про це свідчить зниження оптичної густини зразків, модифікованих при співвідношенні КОЄ : ПАР у діапазоні значень 0,5—1,5. З подальшим збільшенням кількості ГДТМА у розчині модифікатора (КОЄ : ПАР 2 та вище) на поверхні силікатних частинок відбувається адсорбція другого шару органічних молекул. При цьому неполярні вуглеводневі частини молекул ПАР орієнтуються одна до одної з утворенням двовимірних асоціатів — геміміцел, що й спричиняє вторинну гідрофілізацію поверхні. Це зумовлює утворення стійкої суспензії, на що вказує різке підвищення оптичної густини зразків.

При розгляді процесів сорбції сполук U(VI) з мінералізованих вод важливим є аналіз форм, у яких уран існує в цих умовах. Для розрахунків застосовано програмне забезпечення Medusa, що широко використовується в аналітичній практиці [271]. Основними твердими фазами U(VI) у водних системах є малорозчинні гідрати $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чи $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ($\lg K_{sp} = -20,34 \dots -23,5$) [67, 143] та карбонат UO_2CO_3 ($\lg K_{sp} = -13,21 \dots -14,26$) [199]. Між тим для мінералізованих вод, навіть за достатньо високого вмісту в них урану, характерним є його практично повне зв'язування у сульфатні комплекси UO_2SO_4 та $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ у кислому діапазоні рН, а також у карбонатні комплекси UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ та $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ у нейтральному та лужному діапазонах (рис. 4.15).

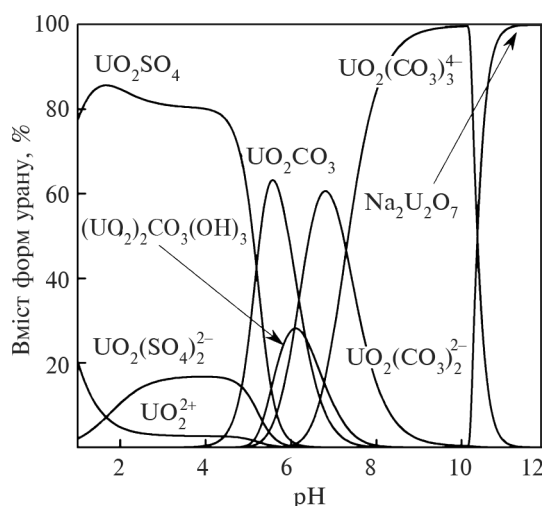


Рис. 4.15. Розподіл форм U(VI) у мінералізованих водах за вмісту U(VI) 10 мг/дм³

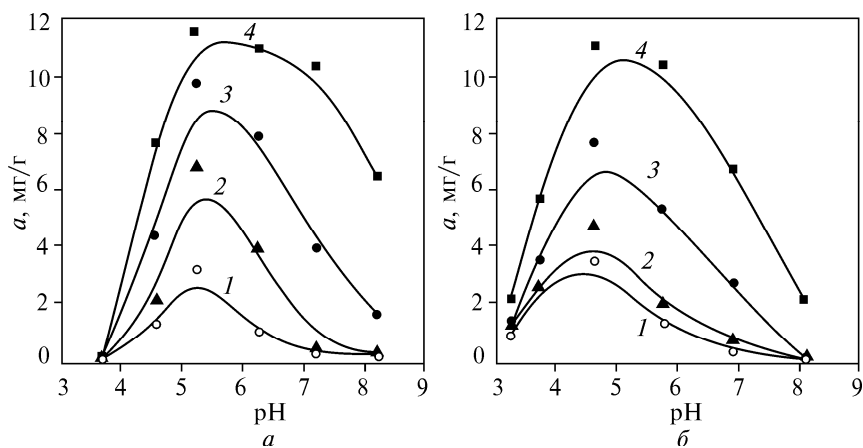
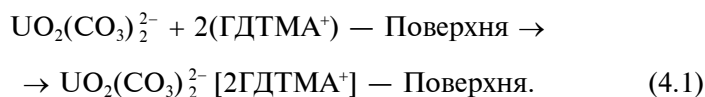


Рис. 4.16. Залежність сорбції U(VI) з мінералізованих вод на зразках вихідних (1) та модифікованих (2–4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) від рН середовища при співвідношенні ПАР : КОЕ 0,5 (2), 1 (3), 5 (4)

Криві залежності сорбції U(VI) від рН мають характерний дзвоноподібний вигляд для обох типів глин з максимумом у діапазоні рН 5–7 (рис. 4.16).

Сорбція негативно заряджених форм урану з мінералізованих розчинів відбувається за взаємодії з подвійними шарами адсорбованих на поверхні частинок ПАР відповідно до реакції



Зі збільшенням ступеня заповнення поверхні для зразків ПАР: КОЕ від 0,5 до 5 спостерігається зростання сорбції аніонних форм. Це збігається з описаними вище особливостями формування подвійного шару ПАР на поверхні глинистих частинок, що відбувається ступінчасто з можливим утворенням на початкових стадіях мозаїчної структури, яка містить як позитивно, так і негативно заряджені ділянки. Значне зниження сорбції у кислому діапазоні пов'язане з переважною наявністю урану у мінералізованих водах у вигляді нейтральних сульфатних комплексів, що погано сорбуються на зарядженій поверхні модифікованих глин.

При розгляді механізму сорбції сполук урану на поверхні модифікованих глин не можна виключати можливості осадження малорозчинних гідроксидів та інших сполук шестивалентного урану: отеніту, карнотиту, бейліїту та інших [52]. У мінералізова-

них водах, на відміну від розбавлених, розчинність малорозчинних солей урану значно підвищується. Тому при концентраціях солей урану у водах, що відповідають таким у мінералізованих підземних водах і можуть сягати 10–20 мг/л [208], найімовірнішим механізмом зв'язування урану є сорбційний.

Ізотерми сорбції сполук U(VI) з мінералізованих вод отримані при рН 7,2, що відповідає значенню рН реальних підземних вод (рис. 4.17).

Ступінь вилучення урану із вод з вихідною концентрацією металу 10 мг/дм³ для зразків монтморилоніту становить 1,7 %, а для зразків, модифікованих зі співвідношенням ПАР : КОЄ 0,5; 1 і 5, — 3,4; 35,3 і 94,1 % відповідно. Для зразків палигорськіту ступінь вилучення сягає 1,7 %, а для зразків, модифікованих зі співвідношенням ПАР : КОЄ 0,5; 1 і 5, — 2,5; 25,2 і 57,1 % відповідно.

Ізотерми сорбції проаналізовано з використанням рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха, а результати розрахунків відповідних коефіцієнтів наведено у табл. 4.3. Отримані ізотерми достатньо добре описуються рівнянням мономолекулярної сорбції Ленгмюра (коефіцієнт кореляції $R^2 = 0,968–0,996$), що передбачає енергетичну однорідність активних центрів і, відповідно, близькі енергії сорбції іонів по мірі заповнення поверхні.

Для емпіричного рівняння Фрейндліха, що придатне головним чином для опису середніх ділянок ізотерм, коефіцієнт кореляції є

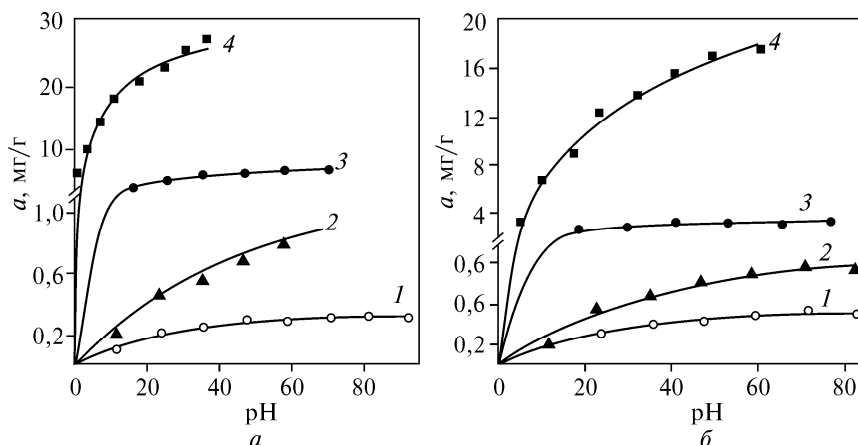


Рис. 4.17. Ізотерми сорбції U(VI) з мінералізованих вод на зразках вихідних (1) і модифікованих (2–4) монтморилоніту (а) та палигорськіту (б) при співвідношенні ПАР : КОЄ 0,5 (2), 1 (3), 5 (4)

Таблиця 4.3. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для ізотерм сорбції сполук U(VI) з мінералізованих вод

Зразок	ПАР : КОЄ	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
		a_{\max} , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_F , дм ³ /мг	$1/n$	R^2
Вихідний ММТ		0,42	0,039	0,976	0,06	2,52	0,941
Модифікований ММТ	0,5	1,64	0,018	0,972	0,07	1,66	0,937
	1	9,31	0,046	0,992	1,17	2,31	0,966
	5	31,46	0,138	0,971	6,99	2,61	0,991
Вихідний ПГ		0,37	0,032	0,993	0,04	2,21	0,978
Модифікований ПГ	0,5	0,78	0,021	0,977	0,04	1,80	0,954
	1	3,85	0,099	0,968	1,13	3,85	0,934
	5	27,91	0,060	0,996	1,88	1,78	0,982

нижчим ($R^2 = 0,934-0,991$). Максимальна сорбція a_{\max} спостерігається для зразків з високим ступенем покриття поверхні й утворенням на ній переважно подвійних шарів ПАР (за співвідношення ПАР : КОЄ 5), до того ж ці значення вищі для монтморилоніту і становлять близько 31 мг/г, тоді як для палигорськіту, що має значно меншу обмінну ємність, — близько 28 мг/г.

Одержані результати доцільно порівняти з такими щодо сорбції U(VI) із забруднених поверхневих вод з малим солевмістом. У таких водах U(VI) перебуває у вигляді як позитивно заряджених іонів уранілу UO_2^{2+} , так і нейтральних чи негативно заряджених гідроксокомплексів і карбонатів. Для таких вод суттєві значення сорбції спостерігаються для вихідних глин, які є катіонообмінниками, за рахунок зв'язування іонів UO_2^{2+} переважно на активних центрах бічних граней (алюмінільних $=Al-OH$, силанільних $=Si-OH$ або місткових групах $=Al-OH-Si=$). Для модифікованих зразків, навіть за невеликого вмісту модифікатора, має місце збільшення зазначених величин. Це відбувається за рахунок додаткової сорбції з розчину та негативно заряджених форм за участю позитивно заряджених геміміцел ПАР на частково вкритих ними плоских поверхнях глинистих частинок [3, 14].

Характер сорбційних процесів є помітно відмінним для сульфатно-карбонатних мінералізованих вод, котрі містять уран у вигляді тільки нейтральних або негативно заряджених форм. Суттєва сорбція спостерігається лише у разі значного надлишку

4.3. Сорбція важких металів і радіонуклідів на шаруватих силікатах

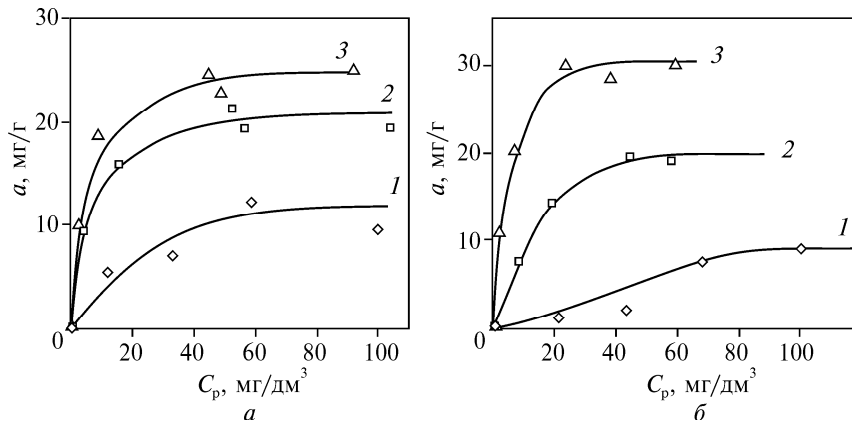


Рис. 4.18. Ізотерми адсорбції U(VI) у чистому розчині (а) та у присутності 0,4 г/дм³ карбонат-іонів (б) на вихідному (1), модифікованому при ПАР: КОЕ 1 (2) та 2 (3) монтморилоніті

ПАР при отриманні модифікованих глин, що за даними електрокінетичних досліджень відповідає утворенню на поверхні дисперсних частинок суцільних позитивно заряджених подвійних шарів ГДТМА.

Адсорбцію U(VI) залежно від вмісту карбонатів у розчинах та від співвідношення ПАР: КОЕ вивчали при рН 7. З рис. 4.18, на якому показано ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів, проаналізовані вище, видно, що значення сорбції на модифікованому монтморилоніті істотно підвищуються порівняно з вихідним зразком. Такий характер ізотерм пов'язаний з тим, що при нейтральних значеннях рН, за яких проводиться експеримент, за умов вільного контакту з атмосферою одними з панівних форм урану в розчині поряд з $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$ та $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ є негативно заряджені аніонні форми $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ і $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$. Тому, з огляду на гетерогенність силікатної поверхні та можливість утворення на ній не тільки суцільної моношарової плівки, а й острівців геміміцелярної структури, можна припустити мозаїчну будову поверхневого шару модифікованих частинок мінералу. У цьому разі існування на поверхні як негативно, так і позитивно заряджених ділянок і зумовлює сорбцію на модифікованих зразках одночасно катіонних та аніонних форм урану. Ізотерми сорбції U(VI) з водних розчинів з підвищеним вмістом карбонатів (див.

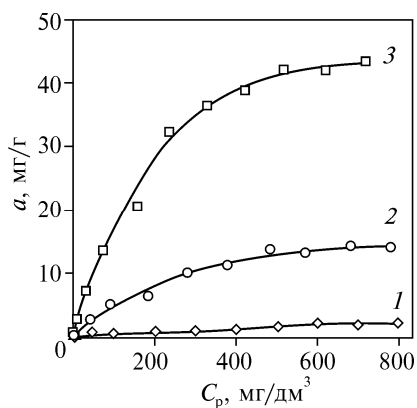


Рис. 4.19. Ізотерми сорбції іонів Cr(VI) на вихідному (1), модифікованому за співвідношення ПАР : КОЕ 1 (2) та 2 (3) палигорськіті

рис. 4.18) підтверджують таку інтерпретацію результатів сорбційних експериментів: сорбція на модифікованому монтморилоніті значно перевищує таку на вихідних зразках.

Аналогічні результати отримано для модифікованих зразків палигорськіті (рис. 4.19). Розміри сорбції на модифікованому палигорськіті значно перевищують такі для вихідних зразків.

4.4. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) НА АПТЕС-МОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ

Модифікування поверхні з використанням катіонних ПАР має, однак, низку суттєвих недоліків, що обмежує його застосування при створенні селективних сорбентів. По-перше, це слабкий зв'язок між молекулами речовини-модифікатора та поверхнею неорганічної силікатної матриці, що здійснюється за рахунок вандерваальсових сил. По-друге, це недостатньо широкий спектр функціональних груп у сорбованих молекул ПАР, що є селективними по відношенню до ВМ і РН.

Ці недоліки відсутні при модифікуванні поверхні з використанням речовин-модифікаторів, які можуть утворювати з неорганічною поверхнею міцні хімічні ковалентні зв'язки. Це сполуки кремнію, що містять активні функціональні групи кислого (SH, COOH, P(O)(OH)₂) й основного характеру (первинні, вторинні та третинні аміногрупи, піридин) та їх комбінації. Проте економічна складова при синтезі таких сорбентів є достатньо високою, тому ми розглянули для порівняння особливості одержання та сорбційні властивості лише для одного представника цього класу речовин — органосилану (3-амінопропілтриетоксисилану — АПТЕС), що міцно зв'язується з поверхнею силікатної матриці за рахунок ковалентних зв'язків.

Глинистою матрицею слугували зразки монтморилоніту і палигорськїту Черкаського родовища. Модифікування проводили у полярному (водний розчин етанолу 3 : 1) і неполярному (толуол) середовищах; 6,0 г сухого глинистого мінералу диспергували у 100 мл розчину за допомогою ультразвуку протягом 10 хв; 6,0 мл АПТЕС додавали по краплях при інтенсивному перемішуванні. Глинисто-толуольні суміші перемішували в атмосфері аргону при 45 °С протягом 2 год. Глинисто-спиртові суміші перемішували при 80 °С протягом 5 год. Модифіковані зразки потім висушували при 105 °С.

Успішність модифікування контролювали за допомогою ІЧ-спектроскопії (рис. 4.20). Відповідні спектри показують наявність слабких смуг при 2800—2900 см^{-1} , які відповідають коливанням метиленових груп прищеплених молекул АПТЕС, та смуг при 1490—1450 см^{-1} , що відповідають $-\text{NH}_2$ - і $-\text{CH}_2$ -коливанням [381].

Дані рентгенографічного аналізу свідчать про зсув положення базального рефлексу від 1,29 нм для вихідного зразка монтморилоніту до 1,6—1,7 нм для модифікованих зразків, що вказує на збільшення відстані між структурними пакетами мінералу внаслідок інтеркалювання молекул модифікатора у міжшаровий простір мінералу (рис. 4.21, *a*).

У випадку палигорськїту дифрактограми вихідних і модифікованих зразків є практично ідентичними, що визначається стабільністю структури цього шарувато-стрічкового силікату і мож-

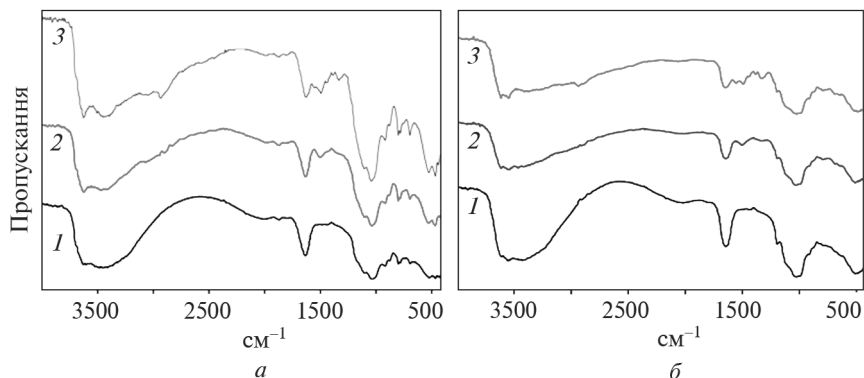


Рис. 4.20. ІЧ-спектри природних (1) і АПТЕС-модифікованих у толуолі (2) та у водно-спиртовому середовищі (3) глинистих мінералів: монтморилоніту (*a*) та палигорськїту (*б*)

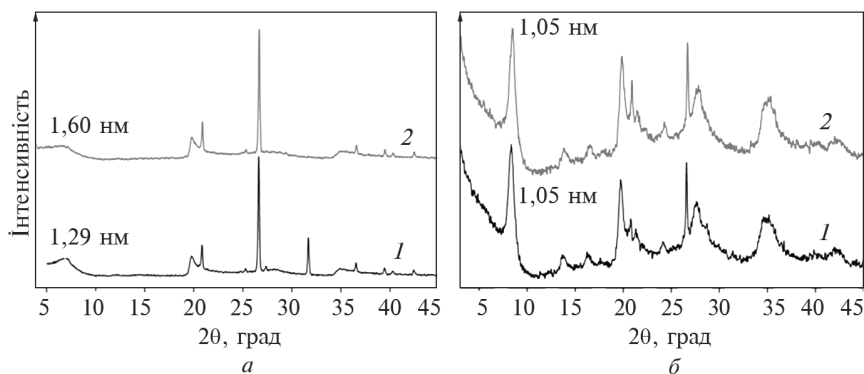


Рис. 4.21. Дифрактограми природних і АПТЕС-модифікованих глинистих мінералів: *a* — монтморилоніт; *б* — палигорськіт

ливою взаємодією молекул модифікатора тільки із зовнішньою поверхнею його частинок (рис. 4.21, *б*).

Результати термогравіметричного аналізу модифікованих зразків монтморилоніту та палигорськіту показують: незважаючи на те, що для вихідних глин криві термогравіметрії свідчать про втрати маси тільки при 800–900 °С (пов'язано з видаленням різних форм структурної води [80]), для модифікованих зразків наявні втрати маси в температурному діапазоні 300–500 °С завдяки термічному розкладу прищеплених молекул модифікатора (рис. 4.22). Втрати маси з видаленням газоподібних продуктів

розкладу молекул АПТЕС у цьому температурному діапазоні сягають 10 % для зразків монтморилоніту та палигорськіту.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту (рис. 4.23) для всіх зразків мають типову для шаруватих силікатів хвильоподібну форму.

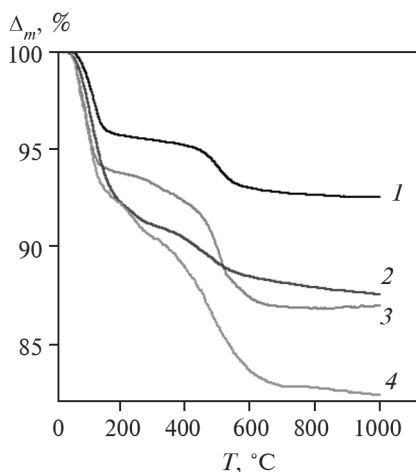


Рис. 4.22. Термогравіметрія природних (1, 2) і АПТЕС-модифікованих у толуолі (3, 4) монтморилоніту (1, 3) та палигорськіту (2, 4)

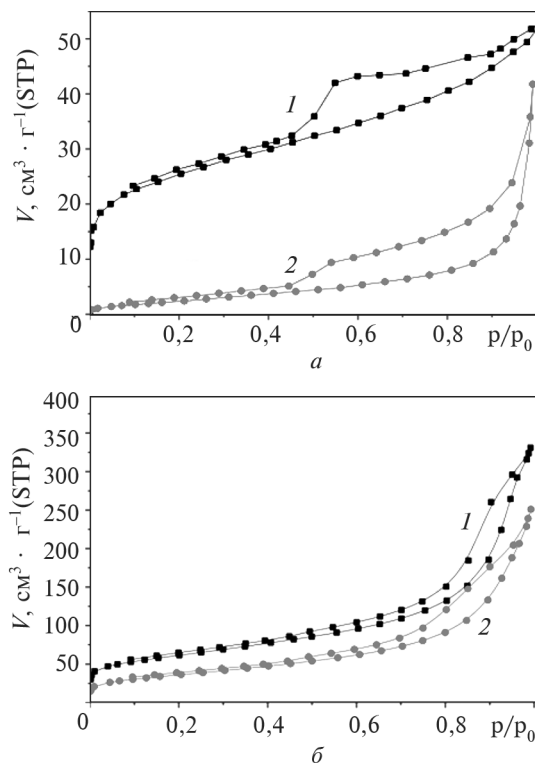


Рис. 4.23. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на природних (1) і АПТЕС-модифікованих (2) глинистих мінералах — монтморилоніті (а) та палигорськіті (б)

Наявність у діапазоні значень $p/p_0 > 0,35-0,4$ гістерезисних петель на ізотермах чітко вказує на присутність у зразках явно виражених мікро- і мезопор. Розподіл пор за розмірами був об'рахований з використанням Barret—Joynner—Halenda (BJH) методу [276].

Розрахунки за ізотермами азоту характеристик поруватої структури зразків свідчать, що їхня питома поверхня різко зменшується після модифікування (табл. 4.4).

Таке зменшення пов'язане з практично повним заповненням мікропор молекулами модифікатора, а отже, блокуванням доступу молекул азоту в ці пори. Максимум розподілу пор за розміром для монтморилоніту знаходиться при 1,41 нм (рис. 4.24).

Таблиця 4.4. Характеристики поверхні природних і АПТЕС-модифікованих у толуолі глинистих мінералів

Зразок	$S_{\text{випт}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\Sigma}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{п}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{н}}, \%$	$r, \text{ нм}$	Розподіл пор за розмірами, нм	
						ВЖН $dV(r)$	
						r_1	r_2
Монтморилоніт	89	0,081	0,016	19,80	1,84	1,41	—
АПТЕС-монтморилоніт	10	0,064	0,004	5,87	123,5	2,127	—
Палигорськіт	213	0,512	0,084	16,56	4,81	1,90	6,258
АПТЕС-палигорськіт	129	0,389	0,048	12,30	6,03	2,121	6,228

Ця величина трохи збільшується для модифікованих зразків до 2,13 нм. Крива розподілу пор за розміром для палигорськіту має два максимуми: слабкий при 1,90 нм і великий при 6,26 нм (рис. 4.24). Ці значення залишаються незмінними після модифікування.

Кінетичні криві сорбції іонів урану на всіх зразках вказують на швидке досягнення рівноваги на них протягом 15–20 хв (рис. 4.25). Тому в усіх наступних сорбційних експериментах обрана їх тривалість — 1 год.

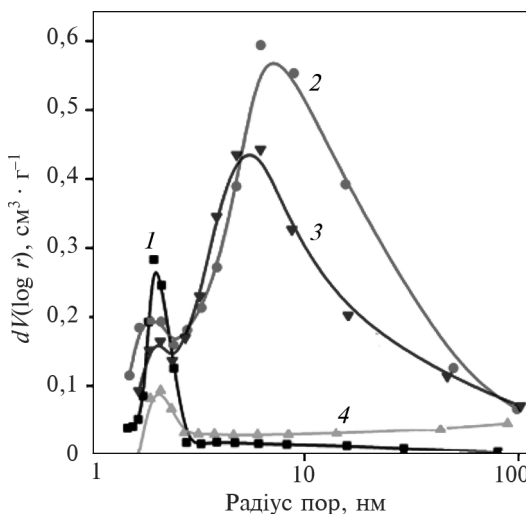
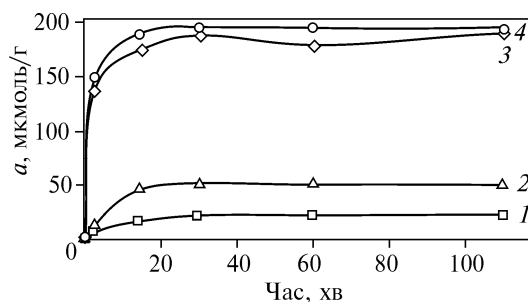


Рис. 4.24. Розподіл пор за розмірами природних (1, 2) і АПТЕС-модифікованих у толуолі (3, 4) глинистих мінералів монтморилоніту (1, 3) і палигорськіту (2, 4)

4.4. Сорбція урану(VI) на АПТЕС-модифікованих шаруватих силікатах

Рис. 4.25. Кінетика сорбції U(VI) на природних палигорськіті (1) та монтморилоніті (2) і АПТЕС-модифікованих монтморилоніті (3) та палигорськіті (4)



Одержані ізотерми сорбції іонів урану свідчать, що сорбційні характеристики зразків монтморилоніту і палигорськіті, модифікованих у середовищі спиртової суміші й толуолу, є значно вищими за вихідні, немодифіковані, зразки (рис. 4.26). Експериментальні дані обраховано з використанням рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха. Ці результати наведено у табл. 4.5.

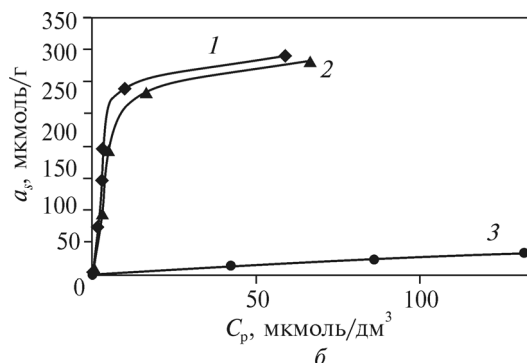
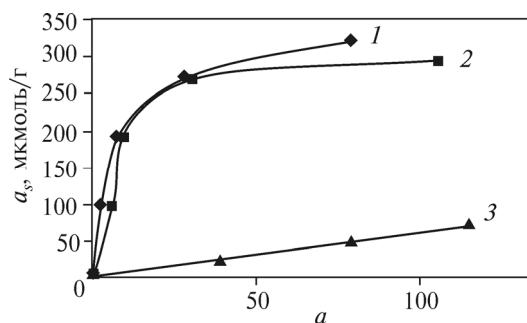


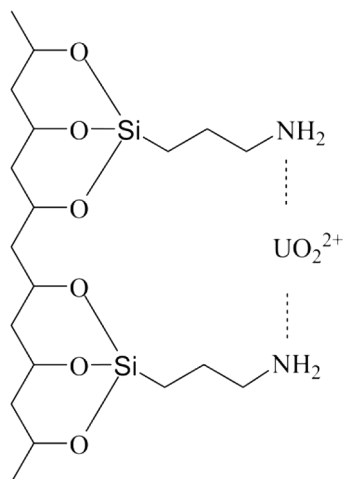
Рис. 4.26. Сорбція U(VI) на природних (1) і АПТЕС-модифікованих у толуолі (2) та у водно-спиртовому середовищі (3) глинистих мінералах — монтморилоніті (а) та палигорськіті (б)

Таблиця 4.5. Коефіцієнти Ленгмюра та Фрейндліха для сорбції U(VI) на природних і АПТЕС-модифікованих глинистих мінералах

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	a_{\max} , мкмоль/г	K_L , дм ³ /мкмоль	R^2	K_F , дм ³ /мкмоль	$1/n$	R^2
ММТ	125	0,0084	0,956	5,3	1,97	0,887
АПТЕС-ММТ- Толуол	337	0,0977	0,974	89,0	3,69	0,765
АПТЕС-ММТ- Етанол-Вода	350	0,1328	0,998	92,1	3,37	0,923
ПГ	59	0,0096	0,975	3,3	2,14	0,851
АПТЕС-ПГ- Толуол	372	0,1624	0,963	109,1	3,61	0,882
АПТЕС-ПГ- Етанол-Вода	379	0,2317	0,960	119,6	3,70	0,770

Аналіз адсорбційних даних з використанням моделі Ленгмюра свідчить, що величина K_L , яку співвідносять із сорбційною активністю центрів поверхні, є значно вищою для модифікованих зразків, ніж у вихідних мінералів. Максимальна сорбційна ємність a_{\max} , що відповідає практично повному заповненню поверхневого моношару, є значно вищою для модифікованих зразків.

Наступна схема ілюструє структуру поверхневого шару модифікованих силікатів і модель можливого зв'язування ураніл-іонів з використанням прищеплених лігандів (рис. 4.27).



Аміногрупи у структурі молекул АПТЕС є кінцевими. Іони уранілу, таким чином, можуть ефективно взаємодіяти з одним чи навіть двома атомами азоту з утворенням достатньо міцних координаційних структур.

Рис. 4.27. Схема комплексоутворення ураніл-іона на модифікованих монтморилоніті й палигорськіті

4.5. КЕРАМІЗАЦІЯ ОРГАНОМОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ НА ПОВЕРХНІ ВАЖКИМИ МЕТАЛАМИ І РАДІОНУКЛІДАМИ

При використанні дешевих силікатних сорбентів для сорбції токсичних речовин важливим є питання про їх подальші знешкодження й утилізацію. У такому разі недоцільною є їх регенерація через економічні фактори. Для її вирішення з цією метою використовують широке коло методів, які передбачають переведення токсичних речовин у нерозчинний стан насамперед шляхом іммобілізації в неорганічних чи органічних матрицях. Серед таких методів найефективнішим є метод керамізації, що забезпечує, порівняно з іншими найбільш вживаними методами (бітумування, цементування, оскловування тощо [17, 18, 60, 239], найвищу стійкість до агресивних агентів і найкращі фізико-механічні властивості [1]. Однак недоліками цього методу є достатньо високі температура термічної обробки та вартість реагентів, які використовуються. Тому застосування методу керамізації обмежено іммобілізацією найнебезпечніших неорганічних токсикантів.

При очищенні поверхневих, підземних і стічних вод від сполук ВМ і РН з використанням сорбентів на основі глинистих мінералів питання утилізації відпрацьованих сорбентів може вирішуватись з урахуванням їх унікальних властивостей. Пластичність і відповідний хімічний склад глин обумовлюють можливість отримання на їх основі після термічної обробки достатньо міцних керамічних матеріалів з високою хімічною стійкістю [47].

Перебіг процесів структуроутворення у системах на основі органомодифікованих глинистих мінералів при їх термічній обробці має суттєві відмінності від такого для немодифікованих мінералів у зв'язку зі значним вмістом у них ПАР. Тому потрібно окремо розглянути механізм іммобілізації одного з найбільш токсичних неорганічних іонів — уранілу, в структурі глинистого сорбенту та визначення оптимальних умов формування при термічній обробці керамічних матеріалів з підвищеними хімічною стійкістю і фізико-механічними характеристиками.

Як вихідні зразки використано попередньо очищений седиментаційним методом від домішок кварцу природний шаруватий силікат зі структурним пакетом, що набухає, типу 2:1 — монтморилоніт

Черкаського родовища (Україна) із загальною структурною формулою $(\text{Ca}_{0,12}\text{Na}_{0,03}\text{K}_{0,03})_{0,18}(\text{Al}_{1,39}\text{Mg}_{0,13}\text{Fe}_{0,44}^{3+})_{1,96}[(\text{Si}_{3,88}\text{Al}_{0,12})_{4,0}\text{O}_{10}] (\text{OH})_2 \times 2,6\text{H}_2\text{O}$ та КОЄ 1,0 ммоль/г. Інертним зв'язуючим керамічної матриці слугувала гідрослюда цього родовища.

Зразки мінералу модифікували катіонною ПАР — сіллю чотиризаміщеного амонію, гексадецилтриметиламоній бромідом (ГДТМА, $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma-Aldrich) при співвідношенні модифікатора ГДТМА до КОЄ мінералу 1 та 2 за відомими методиками [3]. Для подальших експериментів обрано зразки, що сорбують з водних розчинів максимально можливу кількість іонів металів. Вона дорівнює граничному значенню сорбції a_{max} у рівнянні ізотерми сорбції Ленгмюра та становить 41,7 і 70,7 мг/г для зразків 1 і 2 відповідно. Умови одержання таких зразків визначено на підставі ізотерм сорбції іонів металу з розчину.

Після проведення процесу сорбції фази розділяли, сорбент підсушували, змішували у співвідношенні 20 : 80 з гідрослудою та формували зразки методом напівсухого пресування при вологості 24 % і тиску 25 МПа [48]. Термообробку здійснювали в електричній муфельній печі в діапазоні температур 300—1000 °С. Підвищення температури здійснювали зі швидкістю 10 °С/хв. При досягненні необхідної температури зразки витримували в печі протягом 60 хв.

Після термообробки зразки досліджували на механічну та хімічну стійкість. Визначення фізико-механічних властивостей, таких як густина дійсна та уявна, пористість істинна та відкрита, водопоглинання та границя міцності на стиск, здійснювали за відповідними загальноприйнятими методиками [43].

ЯМР-спектри знімали на спектрометрі Varian VXR-400 МГц з використанням води як розчинника. Хімічні зсуви δ для ядер ^{27}Al визначали відносно іона $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

Хімічну стійкість термооброблених сорбентів оцінювали за ступенем та швидкістю вилуговування забруднювача. Для інтенсифікації зазначеного процесу оцінювали ступінь вилуговування з порошкоподібних зразків (фракції $\leq 0,2$ мм). Реагентами для вилуговування слугували дистильована вода при різних температурах (20 та 95 °С), а також агресивні речовини, вплив яких характеризує стійкість керамічних матриць (HCl 0,01 М, 0,1 М, 1 М; NaOH 0,1 М; ЕДТА 0,1 н.; гумінові кислоти (Fluka) 100 мг/дм³; NaHCO₃ 0,1 М). Вилуговування проводили при співвідношенні фаз Т : Р = 1 : 50 протягом 24 год.

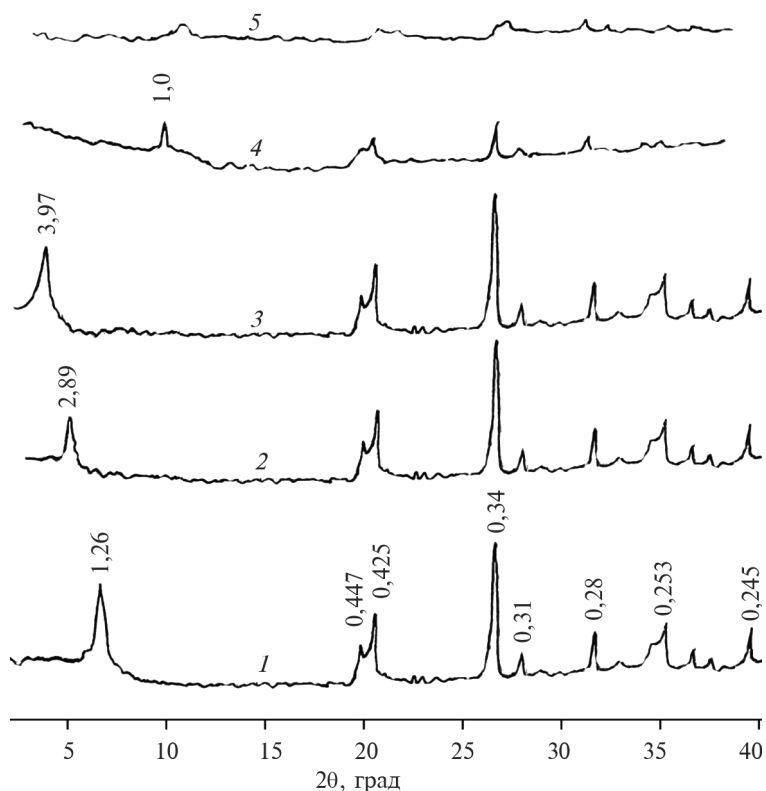


Рис. 4.28. Дифрактограми вихідного (1), модифікованого за співвідношень ПАР:КОЄ 1 (2), 2 (3) та термооброблених за ПАР:КОЄ 2 (4) при 600 та 900 °С (5) зразків монтморилоніту

Дифрактограми вихідного та модифікованого монтморилоніту і термічно оброблених зразків показано на рис. 4.28. На дифрактограмі вихідного немодифікованого монтморилоніту спостерігаються інтенсивний базальний рефлекс $d_{001} = 1,26$ нм, характерний для повітряно-сухих зразків мінералу, і рефлекси, властиві мінералам-домішкам кварцу та польовим шпатам. При модифікуванні сорбція ПАР може здійснюватися не тільки на зовнішній поверхні дисперсних частинок мінералу, а й у міжшаровому просторі структури внаслідок проникнення молекул ПАР між алюмосилікатними пакетами. При цьому сорбція великорозмірних ланцюжкових молекул ГДТМА супроводжується значним

розсуванням структурних пакетів мінералу, що проявляється у суттєвому збільшенні величини базального рефлексу до 2,89–3,97 нм.

У результаті термообробки при 600 °С і вище спостерігається ослаблення рефлексів монтморилоніту при збереженні рефлексів мінералів-домішок. При температурах 900–1000 °С на основі монтморилоніту зафіксовано утворення тільки рентгеноаморфних фаз. Відомо [102], що за таких умов можливе й утворення незначної кількості кристалічних фаз, насамперед фаз типу шпінелі зі структурою $MeAl_2O_4$. Однак утворення достатньо добре окристалізованих продуктів потребує значно більшої тривалості витримки за підвищених температур, тому нам не вдалося зафіксувати їх у вивчених зразках при встановлених нами умовах експерименту (див. рис. 4.28).

ІЧ-спектри (рис. 4.29) також вказують на наявність у модифікованих мінералах сорбованих на зовнішній поверхні частинок та в міжшаровому просторі — молекул ГДТМА. Про це свідчить поява, порівняно зі спектрами вихідного монтморилоніту, чітко виражених смуг при 2930, 2850 та 1450 cm^{-1} , які відповідають асиметричним і симетричним валентним, а також деформаційним коливанням метиленових груп в аліфатичних карбонових ланцюжках молекул ПАР [177, 230]. Після термообробки зразків при температурах 600 °С і вище відповідні смуги зникають і ІЧ-спектри стають практично ідентичними таким для термооброблених, але не модифікованих мінералів.

Особливості тонкої структури термічно оброблених зразків досліджено з використанням методу ЯМР на ядрах ^{27}Al (рис. 4.30). Спектр ЯМР вихідного монтморилоніту свідчить про локалізацію в його структурі атомів алюмінію переважно в октаедричних сітках мінералу ($\delta = -2$ м. д.), тоді як лише незначна кількість атомів Al зафіксована у чотирьохкоординатному стані в тетраедричних сітках, на що вказує слабкий сигнал з $\delta = 58$ м. д.

Модифікування поверхні не змінює характеру спектрів ЯМР. Між тим для термооброблених зразків інтенсивність піка на спектрах ЯМР з підвищенням температури, що відповідає октаедрам AlO_6 , зменшується і вже не фіксується у спектрах при температурах більш як 800 °С. Кількість атомів алюмінію при цьому в чотирьохкоординатному стані поступово зростає, про що свідчить сигнал з $\delta = 59$ м. д. (див. рис. 4.29).

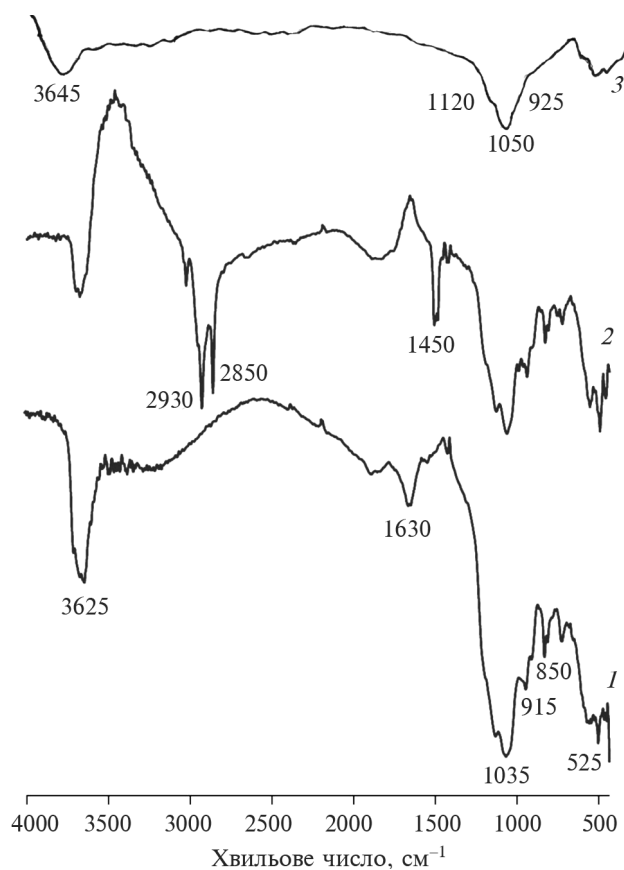
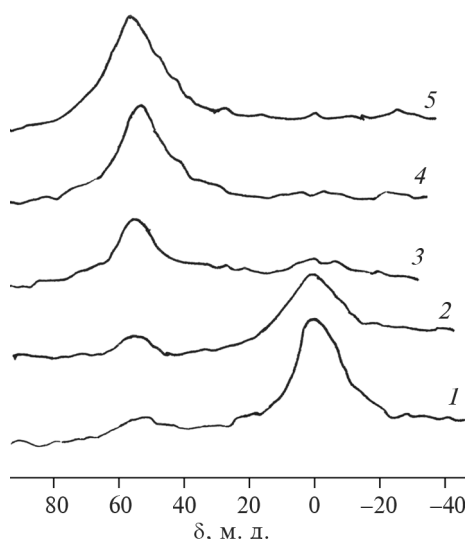


Рис. 4.29. ІЧ-спектри вихідного (1), модифікованого при співвідношенні ПАР : КОЄ 2 (2) та термообробленого при 600 °С, ПАР : КОЄ 2 (3) зразків монтморилоніту

Процеси структуроутворення у монтморилонітово-гідролу-дистих зразках під час їх термічної обробки відбуваються в декілька стадій (табл. 4.6). При невисоких температурах (до 200 °С) має місце інтенсивне видалення адсорбційно зв'язаної і капілярної води, і на основі первинних коагуляційних контактів між вискодисперсними глинистими частинками формуються конденсаційні контакти. Сформовані конденсаційні структури, однак, не є міцними та легко руйнуються у воді. Подальша дегідроксилізація мінералу в діапазоні температур 550—700 °С, що пов'язана з руйнуванням його

Рис. 4.30. Спектри ЯМР ^{27}Al вихідного (1) і термооброблених при 600 (2), 700 (3), 800 (4) та 900 °С (5) зразків модифікованого монтморилоніту за співвідношення ПАР : КОЄ 2



октаедричного шару та видаленням структурних ОН-груп, сприяє зміцненню одиничних контактів і підвищенню водостійкості.

Процеси інтенсивного спікання починаються при температурах більш як 800 °С. При цьому міцність зразків значно збільшується за істотного зниження їх водопоглинання й уявної пористості. При температурах більш як 1000 °С внаслідок присутності в обмінному комплексі та у структурі вихідного монтморилоніту

Таблиця 4.6. Фізико-механічні властивості термооброблених зразків

T, °C	ПАР : КОЄ	Густина, г/см ³		Водопоглинання, %	Пористість, %		Границя міцності за стиску, МПа
		уявна	дійсна		істинна	відкрита	
105	1	Руйнується у холодній воді					<0,1
	2						
300	1	Руйнується при кип'ятінні					4,2
	2						
500	1	Руйнується при кип'ятінні					10,5
	2						
600	1	1,43	3,35	32,4	57,2	46,5	23,3
	2	1,40	3,62	34,6	61,3	48,5	20,0
800	1	1,56	2,69	26,5	42,1	41,3	40,5
	2	1,51	2,65	28,1	43,1	42,4	29,9
900	1	2,11	2,57	7,4	18,0	15,7	64,3
	2	2,04	2,62	9,6	22,3	19,5	33,6
1000	1	2,23	2,54	4,4	12,3	9,7	93,4
	2	2,00	2,46	7,5	18,8	15,0	42,0

4.5. Керамізація органомодифікованих шаруватих силікатів з іммобілізованими ...

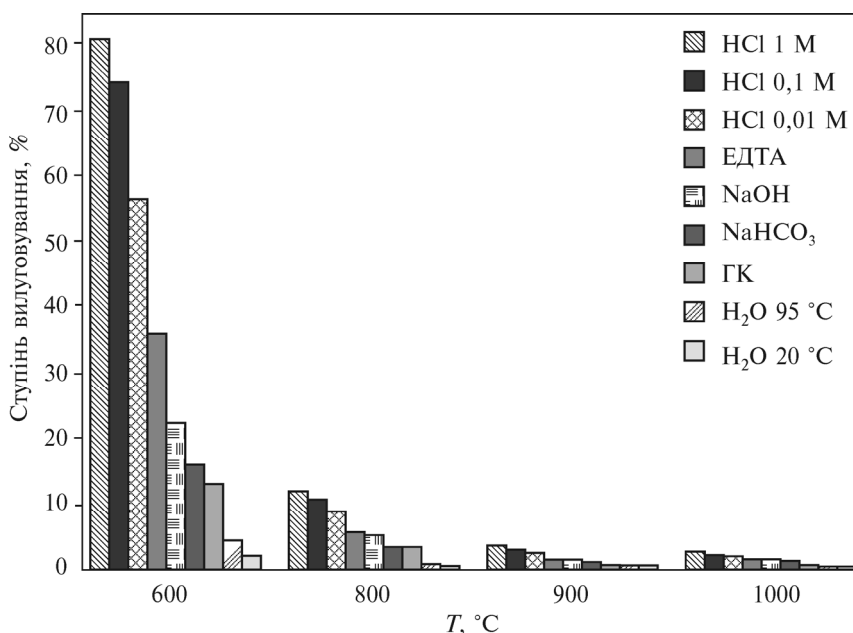


Рис. 4.31. Ступінь вилугування іонів уранілу з термооброблених порошкоподібних зразків модифікованого монтморилоніту за співвідношення ПАР : КОЄ 2

великої кількості іонів лужних і лужноземельних металів починається утворення значної кількості склофази, що супроводжується різким падінням міцності зразків.

Хімічна стійкість термооброблених зразків до вилугування також різко зростає при температурах спікання 900–1000 °C з утворенням у структурі міцного тривимірного алюмосилікатного каркасу (рис. 4.31). Ступінь вилугування найбільш агресивним реагентом — 1 М HCl для зразків 1 та 2 при температурі термообробки 900 °C становить 5,0 та 3,4 % відповідно, для 1000 °C — 2,8 та 2,2 %.

Таким чином, встановлено, що оптимальною температурою термічної обробки сорбентів на основі монтморилоніту в гідрослюдистих матрицях є 900–1000 °C. За вищих температур при обраному режимі термообробки відбувається активне спучування, зразки втрачають надану їм форму і, відповідно, знижується їхня міцність через утворення великої кількості відкритих та закритих пор. Фізико-хімічні властивості та хімічна стійкість зразків, оброблених при оптимальних температурах, дають змогу рекомендувати отримані керамічні матриці на основі гідрослюди для іммобілізації глиновмісних токсичних відходів водоочищення.

СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ПІЛАРОВАНИХ ГЛИНАХ

5.1. ІНТЕРКАЛЮВАННЯ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ (УТВОРЕННЯ ПІЛАРОВАНИХ ГЛИН)

Наступним логічним кроком після розробки методів модифікування поверхні шаруватих силікатів великими органічними катіонами (див. розд. 4) стало використання для модифікування великорозмірних неорганічних катіонів. Міграція останніх у міжшаровий простір глинистих мінералів з подальшим їх закріпленням дає можливість забезпечити створення двовимірних цеолітоподібних матеріалів з регульованим розміром плоских мікропор і високу термостійкість так званих піларованих глин (pillared interlayered clays — PILC) [150, 347].

Необхідність у розробці таких матеріалів обумовлено насамперед перспективністю їх використання у каталізі. Можливість застосування глин і глинистих мінералів у процесах крекінгу нафти і деяких інших каталітичних процесах відома досить давно, ще з початку ХХ ст. Однак згодом вони були витіснені синтетичними цеолітами, яким властиві більш високі активність і селективність у процесах крекінгу. Між тим обмежені можливості регулювання розмірів мікропор у синтетичних цеолітах порівняно з глинистими мінералами, модифікованими великорозмірними неорганічними катіонами, визначили великий інтерес до останніх з точки зору їх використання у каталізі, а також в електрохімічних застосуваннях, і особливо у сфері захисту навколишнього середовища як ефективних сорбувальних матеріалів [370].

Відповідно до визначення IUPAC, піларування — це процес, під час якого шаруваті сполуки перетворюються на термічно стабільні мікро- та мезопористі матеріали зі збереженням шаруватої структури [285]. Для PILC-матеріалів характерним є збільшення міжшарової відстані щонайменше на 0,7 нм з утворенням цеолітоподібної структури та зі збереженням системи пор, які утворюються від 200 °С і вище (у деяких випадках до 700—800 °С). При цьому міжшаровий простір є доступним для молекул N₂, а

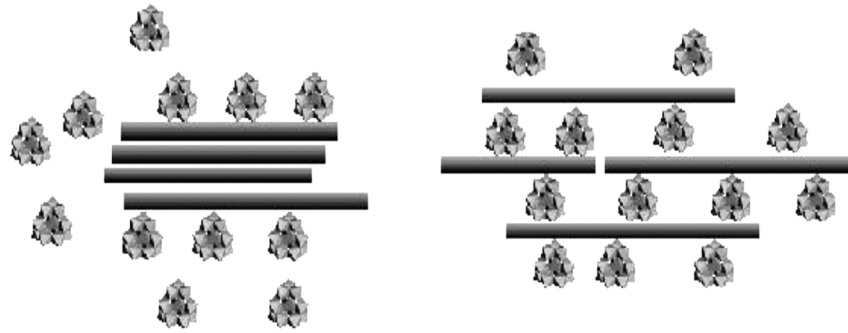


Рис. 5.1. Випадкове та впорядковане розташування полігідроксокатіонів у міжшаровому просторі смектитів

також інших (більшого розміру) молекул. Схему випадкового та впорядкованого розташування полігідроксокатіонів у міжшаровому просторі смектитів показано на рис. 5.1.

Вихідними глинистими мінералами при отриманні PILC слугували природні мінерали смектитової групи філосилікатів: монтморилоніт, сапоніт, гекторит, бейделіт, а також синтетичний мінерал лапоніт [63, 255, 296, 333]. Як полікатіони-модифікатори вивчено велику низку елементів: Be, B, Mg, Al, Si, P, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, Y, Zr, Nb, Mo, Ru, Rh, Sn, La, Ta, Os, Ce, Pr, Nd, U. Структура таких полікатіонів є досить складною, і їх утворення відбувається у водних розчинах тільки при дотриманні жорстких умов синтезу. Першим з полікатіонів, використаним при синтезі PILC-структур, був катіон алюмінію $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Він утворюється при гідролізі хлориду алюмінію в лужному середовищі й отримав назву іона Кеггіна на ім'я вченого, який встановив його структуру. При подальшому гідролізі утворюються його димерні, тримерні, полімерні форми та, нарешті, формується аморфний осад на основі псевдобеміту $AlOOH$.

Повнота реакції утворення полігідроксокомплексу алюмінію визначається низкою чинників: концентраціями вихідних компонентів, швидкістю їх додавання до реакційної суміші, температурами, тривалістю старіння продуктів гідролізу. Будову полігідроксокомплексу алюмінію, отриману на основі рентгеноструктурних даних і даних ЯМР, наведено на рис. 5.2 (див. вклейку, між с. 96 і 97).

Особливістю цього складного катіона є наявність в його структурі атомів алюмінію як у тетраедричній, так і в октаедричній координації. У центральному структурному алюмовмісному

тетраедри $[AlO_4]$ кожен атом кисню зв'язаний з трьома октаедрами $[Al(OH)_4(H_2O)_2]$. Таким чином, відношення іонів алюмінію в тетраедричній і октаедричній координації становить 12 : 1. Оптимальні експериментальні умови синтезу PІLC-глин, отримані різними авторами, підсумовано у табл. 5.1.

У зв'язку з близькістю хімічних властивостей Al і Ga будова полікатиона останнього є ізоструктурною з Al_{13} : $[Ga^{IV}Al_{12}^{VI}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$. Полікатиони Cr^{3+} можуть утворювати зразки від димерів до гексамерів, а для Ti^{4+} і Zr^{4+} встановлено октамірні і тетрамірні форми. Для полікатионів більшості інших елементів, використаних при синтезі PІLC-глин, ще недостатньо достовірних структурних даних [347].

Для підвищення термічних характеристик і поліпшення каталітичних і сорбційних властивостей піларованих глин в останні десятиліття зроблено спробу використовувати при їх синтезі розчини, що містять два катіони та більше різних елементів. У більшості випадків одним з таких елементів є Al, а іншим — Zr, Ga, Ge, Cr, Fe, Si тощо. З метою розширення можливостей регулювання структурних характеристик PІLC-глин у синтезі використовують і органометалеві комплекси.

Основною характеристикою, за якою визначають успішність проведення процесу інтеркаляції, є значення базального рефлексу на дифрактограмах зразків PІLC-глин після їх термічної обробки.

Таблиця 5.1. Експериментальні умови синтезу PІLC-структур

Посилання	[245]	[127]	[284]	[280]	[139]
Глина	ММТ	ММТ	Гт, Сап	ММТ	ММТ, Лап, См
ОН/Al	1,6	2	2,4	2	2
$[Al]/f(M)$	0,1	0,1	0,07	—	Al—Cu
Глина/вода	40 % у ДК	10 % у ДК	1 % у ДК	П + 10 %	П + 33 % у ДК
Al, мг-екв/г глини	25,5 0,75, 100	20, 40, 60, 70	—	9	30, 60
Час обміну	24, 48 год	1, 3, 7 днів	48 год	24 год	48 год
Пр/Д	2Д	1Д	Д до відс. СГ	4 Пр	5Д

Примітка. Бд — бейделіт; Гт — гекторит; Іл. — іліт; Лап — лапоніт; Сап — садавлюванням; Д — діаліз; ДК — діалізна комірка; П — порошок; Пр — промивання

Збільшення базального рефлексу в таких зразках порівняно з вихідними зразками необроблених глин має становити не менш як 0,9 нм (базальний рефлекс 1,8 нм). Найбільший загальний об'єм пор у PІLC-глин — приблизно 0,6 см³/г, а питомої поверхні — 600 м²/г (теоретичне значення питомої поверхні окремих пакетів монтморилоніту — 800 м²/г).

Фактором, який гальмує широке використання піларованих глин для технічних потреб, є складності їх синтезу. Процеси інтеркаляції найуспішніше відбуваються у сильно розбавлених суспензіях, що обумовлює велику витрату води та потребу згодом в енергоємних і трудомістких операціях розділення суспензій із застосуванням центрифугування та сушки. Пошук технологічно обґрунтованих підходів до отримання PІLC-глин привів до обнадійливих результатів у разі використання при синтезі вихідних Al₁₃-катионів більш концентрованих розчинів [116, 159, 259] або ультразвукового та мікрохвильового впливів для інтенсифікації процесу [258, 279, 367].

PІLC-структури мають підвищену адсорбційну здатність щодо іонів важких металів порівняно з необробленими глинами.

У ранніх працях [190] показано високу ефективність Al-(Fe)-піларованих глин для видалення з вод іонів ВМ, для них визначено ряд селективності, підтверджений згодом: Cu²⁺ > Zn²⁺ >> Pb²⁺ > Cd²⁺ [178, 186, 236].

[136]	[248]	[308]	[278]	[346]	[71]
ММТ	ММТ, Сап	ММТ, Лап, Сап, Бд	ММТ	Сап	ММТ
2	1,9	—	—	—	2,4
2,5М*	0,1М, 2М*	*	—	—	—
10, 15, 20, 40, 50 %	П або суспензія	50 % в ацетоні	50 % в ацетоні	П у ДК	П у ДК
15	11,4	30	5, 10, 30	—	18
7 хв при МХО	12 год	24 год	2 год	0 год	0 год
Пр до відс. Cl ⁻	ФД	4 Пр	Д до відс. Cl ⁻	5Д	5Д

поніт; См — смектит; МХО — мікрохвильова обробка; ФД — фільтрування з на-

Істотно більша сорбція іонів Cu^{2+} і Zn^{2+} , ніж у іонів Pb^{2+} і Cd^{2+} , обумовлена можливістю утворення для цих іонів міцних сполук із розташованими у міжшаровому просторі полігідроксокомплексами металів. Їх десорбція має місце тільки одночасно з руйнуванням шару комплексів металів у міжшаровому просторі мінералів. Іони свинцю і кадмію не утворюють міцних сполук з міжшаровими катіонами через їхній великий розмір, і внаслідок цього виникає структурна невідповідність з міжшаровими сорбційними центрами. Ці катіони легко десорбуються з поверхні [186]. Оптимальний діапазон рН для сорбції іонів Zn^{2+} становить 6–8; для іонів Cu^{2+} — 4–6, для іонів Cd^{2+} — 7–9 [228].

Слід зазначити, що для піларованих глин характерні більш високі сорбційні властивості порівняно із сорбентами на основі гідроксидів алюмінію [122, 165]. Також використання кислотно-активованих глин при отриманні PILC-сорбентів свідчить про ефективність застосування подібних структур для видалення з вод іонів Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} [344] і Cr^{3+} [72].

5.2. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) ТА ХРОМУ(VI) НА Al-Fe-ПІЛАРОВАНОМУ МОНТМОРИЛОНІТІ

У зв'язку з тим що сорбція VM і PH на смектитах, піларованих моноядерними полігідроксокомплексами, вивчена достатньо докладно і одержані наукові результати викладено в науковій літературі, наша увага зосереджена на дослідженні поліядерних полігідроксокомплексів.

Передусім досліджено адсорбційні властивості глинистих мінералів, модифікованих із застосуванням ПГК заліза й алюмінію, щодо іонів важких металів як у катіонній, так і в аніонній формі. Як об'єкт дослідження використано монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), основні характеристики якого і методика приготування вихідних зразків у Na-формі описано вище (див. підрозд. 4.3). Для приготування розчинів ПГК металів використовували хлориди алюмінію та заліза $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ марки «хч». Зразки модифікованого монтморилоніту готували за відомими методиками [272], які надалі у тексті позначені як Al-монтморилоніт для зразка, модифікованого ПГК алюмінію, та Fe-Al-монтморилоніт для зразка, модифікованого ПГК алюмінію та заліза.

Відповідний об'єм 0,5 М розчину гідрокарбонату натрію по-вільно, по краплях, додавали до розчину солей металів до співвідношення $\text{OH} : \text{M} = 2$ при інтенсивному перемішуванні на магнітній мішалці. Мольне співвідношення вихідних реагентів у розчині для приготування Fe-Al-монтморилоніту становить 1 : 1. Розчини витримували при 55 °С для Fe-Al-монтморилоніту і при 70 °С для Al-монтморилоніту впродовж 3 год у сушильній шафі. Отримані розчини прозорі, без осаду гідроксидів відповідних металів, для алюмінію рН 5,2, для залізо-алюмінію рН 4,8. Такий стан розчинів, за даними статті [272], свідчить про наявність саме ПГК алюмінію.

До отриманих розчинів додавали наважки монтморилоніту у співвідношенні 2,5 ммоль металу на 1 г монтморилоніту. Суспензію перемішували до повного розпускання мінералу та залишали на 12 год для завершення процесу модифікування. Отриманий продукт відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою від залишків ПГК і хлоридів. Відмитий модифікований мінерал висушували при 105 °С впродовж 16 год, розмелювали, просівали та відбирали фракцію 0,1—0,3 мм. Вихідні розчини для визначення адсорбційних властивостей синтезованих Al-монтморилоніту та Fe-Al-монтморилоніту щодо іонів U(VI) та Cr(VI) готували із солей $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ та $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Оскільки природні води, забруднені важкими металами, мають у складі інші неорганічні солі, такі як сульфати або хлориди, у модельних розчинах встановлювали відповідну іонну силу з використанням NaCl. Вона приблизно відповідає забрудненим природним водам (0,01 моль/дм³). Адсорбційні експерименти проводили у статичних умовах при безперервному перемішуванні на орбітальному шейкері (об'єм водної фази 50 см³, маса сорбенту 0,1 г) при контакті твердої та рідкої фаз 2 год до встановлення у досліджуваних системах рівноважного стану. Після досягнення адсорбційної рівноваги фази розділяли центрифугуванням і визначали рівноважну концентрацію U(VI).

З дифрактограм вихідного та модифікованих зразків монтморилоніту (рис. 5.3) видно, що після обробки зразків розчинами відповідних металів збільшився міжшаровий проміжок мінералу. Так, для вихідного мінералу значення базального рефлексу d_{001} становить 1,261 нм, що є характерним для повітряно-сухих набухачючих шаруватих силікатів зі структурним пакетом типу 2 : 1, і відповідає розміру міжпакетного простору 0,321 нм [102, 164].

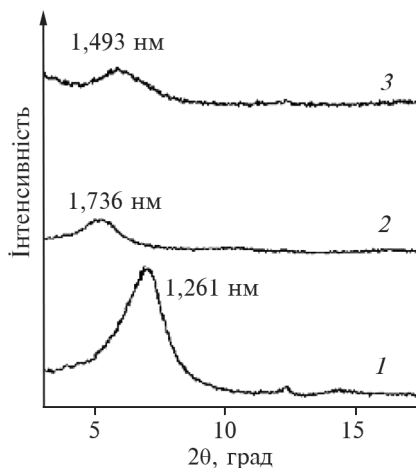


Рис. 5.3. Дифрактограми зразків вихідного монтморилоніту (1), Al-монтморилоніту (2), Fe-Al-монтморилоніту (3)

Для Al-монтморилоніту значення базального рефлексу d_{001} збільшується до 1,736 нм, що відповідає розміру міжпаquetного простору 0,796 нм і зумовлено фіксацією великорозмірних комплексів алюмінію.

Для зразка Fe-Al-монтморилоніту розширення міжшарового проміжку є дещо меншим, значення d_{001} становить 1,493 нм, що відповідає розміру

міжпаquetного простору 0,553 нм. Це пояснюється тим, що міграція саме гідроксокомплексів заліза, які є меншими за Al_{13} , обумовлює значення d_{001} для зразків Fe-Al-монтморилоніту.

У низці праць, наприклад [377], зазначено можливість заміщення тетраедричного та октаедричного алюмінію у структурі відповідних гідроксокомплексів при введенні до вихідного розчину поряд зі сполуками алюмінію і сполук заліза. Проте таке заміщення Al^{3+} у комплексі Al_{13} можливе лише при співвідношенні $Fe : Al \leq 0,5$, що не може визначати хід процесів розширення міжпаquetних проміжків для отриманих зразків, синтезованих нами при більших співвідношеннях $Fe : Al$.

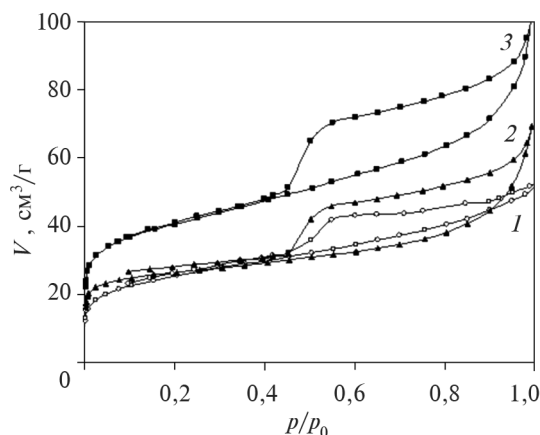
Характер ізотерми сорбції азоту на вихідному монтморилоніті (рис. 5.4) є типовим для мікропористих сорбентів і, за класифікацією Брунауера та інших, належить до першого типу ізотерм [11].

Петля гістерезису для цих зразків є слабо вираженою. Для модифікованих мінералів, які мають розширений міжшаровий простір, зі збільшенням тиску до $p/p_0 = 1$ ізотерма асимптотично наближається до прямої, що відповідає полімолекулярній адсорбції. Форма гістерезисних петель за модифікованою згідно з рекомендаціями ІЮПАК класифікацією де Бура близька до типу H3, що є характерною для пор щілиноподібної форми з пласкопаралельними стінками [11]. Результати розрахунків характеристик пористої структури вихідних та модифікованих зразків наведено у табл. 5.2.

Визначено суттєвий вплив рН водного розчину на процеси сорбції іонів Cr(VI) та U(VI) на зразках Fe-Al-монтморилоніту, причому

5.2. Сорбція урану(VI) та хрому(VI) на Al-Fe-піларованому монтморилоніті

Рис. 5.4. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного Na-монтморилоніту (1), Al-PILC монтморилоніту (2), Fe-Al-PILC монтморилоніту (3)



характер зміни адсорбції від рН для кожного елемента є різним. Очевидно, що це зумовлено як станом іонів металів у розчині, так і особливостями поверхні самих адсорбентів.

Глинистим мінералам з постійним негативним зарядом структурного пакета, обумовленим нестехіометричними ізоморфними заміщеннями у структурі, властиві два механізми сорбції іонів металів — катіонний обмін у міжшаровому просторі мінералу та реакції комплексоутворення поверхневих гідроксидних груп, локалізованих на бічних гранях мінералу, з іонами металів. Такі поверхневі групи, подібно до оксидів та гідроксидів відповідних металів, взаємодіють з іонами металів у розчині з утворенням поверхневих комплексів. Характер сорбційної залежності іонів Cr(VI) (рис. 5.5) визначається тим, що у розчині вони перебувають тільки у вигляді аніонів різного складу.

Таблиця 5.2. Характеристики пористої структури вихідного та модифікованих зразків монтморилоніту

Зразок	$S_{\text{шт}}$, м ² /г	V , см ³ /г	r , нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЈН $dV(r)$		DFT $dV(r)$		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Na-MMT	89,2	0,08	1,841	1,41	—	1,91	2,82	—
Al-PILC	98,1	0,107	2,187	2,156	—	1,17	2,63	—
Fe-Al-PILC	145,2	0,158	2,173	1,92	—	1,21	2,64	—

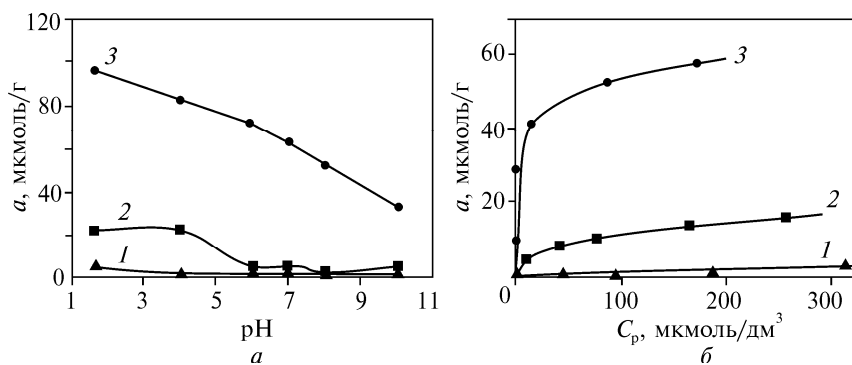
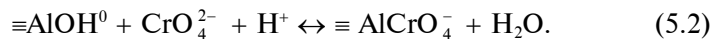
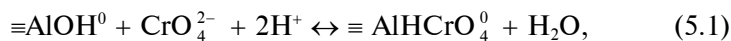


Рис. 5.5. Залежність адсорбції Cr(VI) від pH розчину (а) та ізотерми сорбції Cr(VI) (б) при pH 6 на вихідному Na-монтморилоніті (1), Al-PILC монтморилоніті (2), Fe-Al-PILC монтморилоніті (3)

На вихідному монтморилоніті іони Cr(VI) сорбуються лише за доволі низьких pH, де поверхневим групам після протонування властивий позитивний заряд, унаслідок чого відбуваються реакції комплексоутворення на AlOH-групах такого типу [140, 184]:



Для піларованих зразків монтморилоніту значення адсорбції істотно вищі, ніж для зразків вихідного мінералу. Це зумовлено наявністю більшої кількості гідроксидних груп, що належать до полімерних гідроксокомплексів заліза й алюмінію, розташованих у міжшаровому просторі монтморилоніту та на його поверхні. Протонування гідроксидних груп AlOH та FeOH відбувається значно легше, ніж SiOH-груп унаслідок їхньої амфотерної природи [195]. Зростання pH розчину приводить до зменшення кількості H^+ -іонів, тому поверхневі групи в основному стають незарядженими, унаслідок чого адсорбція зменшується. Для іонів U(VI) сорбція має найбільш складний характер, оскільки залежить від різноманітних факторів (рис. 5.6). Зокрема, наявність електролітів, комплексоутворювачів тощо зумовлює перебування урану у водних розчинах і у складних катіонних, і в аніонних формах. Це створює значні труднощі для його вилучення із забруднених вод.

5.2. Сорбція урану(VI) та хрому(VI) на Al-Fe-піларованому монтморилоніті

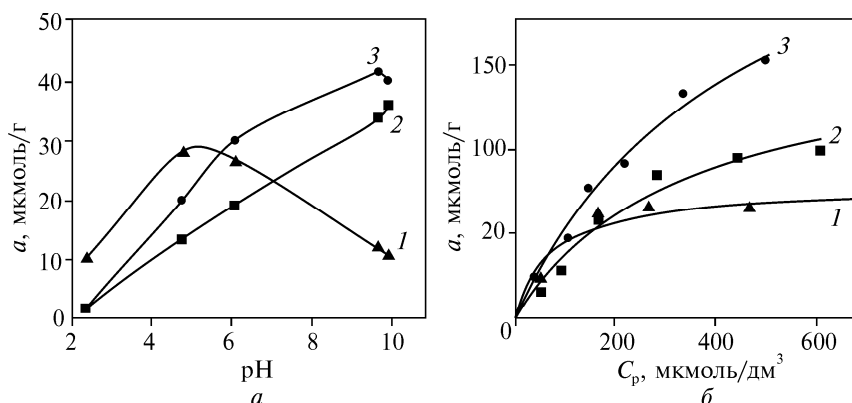
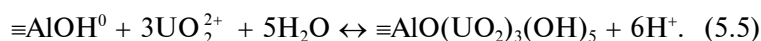


Рис. 5.6. Залежність адсорбції U(VI) від рН розчину (а) та ізоТЕРМИ сорбції (б) при рН 6 на вихідному Na-монтморилоніті (1), Al-PILC монтморилоніті (2), Fe-Al-PILC монтморилоніті (3)

На вихідному монтморилоніті залежність адсорбції U(VI) від рН має екстремальний характер з максимумом при рН 4–6. При низьких значеннях рН адсорбція іонів уранілу відбувається на базальних гранях мінералу за рахунок механізму катіонного обміну, при нейтральних уран утворює на бічній поверхні монтморилоніту різні поверхневі комплекси за механізмом поверхневого комплексоутворення. Негативно заряджені комплекси урану, які переважають при рН > 8 [24], та карбонатні комплекси урану, утворені в разі контакту розчину з повітрям, зумовлюють зменшення значень адсорбції на вихідному монтморилоніті.

Аніонні форми U(VI), як і аніонні форми Cr(VI), не адсорбуються на вихідному монтморилоніті. Для стовпчастих Al- та Fe-Al-мінералів залежність адсорбції від рН розчину суттєво відрізняється. Введені у структуру мінералу ПГК іони алюмінію, такі як $[\text{Al}_{13}\text{O}_{14}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$, закріплюються на іонообмінних центрах мінералу при інтеркаляції та не втрачають позитивний заряд у цілому, оскільки мають невеликий розмір. Аніони урану можуть адсорбуватися на таких позитивно заряджених центрах, утворюючи комплексні сполуки різного складу. Крім того, на стовпчастих Al- та Fe-Al-мінералах можлива адсорбція в результаті утворення потрійних комплексів урану, гідроксидних груп та наявних карбонатів і гідрокарбонатів при рН > 7 [109]. Спектроскопічні дослідження [184] показують, що для урану можливі три

типи комплексоутворення залежно від рН розчину:



Групи $\equiv\text{FeOH}$ у зразку Fe-Al-монтморилоніту взаємодіють з іонами урану за подібним механізмом [160]. За рахунок складної будови ПГК суміші металів адсорбційні властивості Fe-Al-монтморилоніту дещо вищі, ніж у Al- і вихідного монтморилоніту. Для отриманих ізотерм розраховано коефіцієнти емпіричних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха (табл. 5.3).

Таким чином, отримані стовпчасті Fe-Al-глинисті мінерали мають вищі значення міжшарового простору, що підтверджується відповідними базальними рефlekсами на дифрактограмах. Показано, що введення ПГК алюмінію та заліза у міжшаровий простір монтморилоніту сприяє збільшенню питомої поверхні матеріалу та підвищенню адсорбційних характеристик. Адсорбційні властивості отриманих матеріалів значною мірою залежать від рН розчину та типу іонів, що підтверджується одержаними залежностями.

Таблиця 5.3. Коефіцієнти емпіричних рівнянь адсорбції Cr(VI) та U(VI) на інтеркальованих та вихідному мінералах при рН 6

Метал	Зразок	За Ленгмюром, $a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1 + k \cdot C_p}$			За Фрейндліхом, $a_s = b \cdot C_p^{1/n}$		
		k	a_∞ , мкмоль/Г	R^*	b	n	R^*
Cr(VI)	Fe-Al-PILC	8,999	70,78	0,940	28,184	7,151	0,949
	Al-PILC	0,022	17,87	0,982	2,068	2,708	0,998
	Na-ММТ	0,001	17,87	0,923	0,029	1,287	0,879
U(VI)	Fe-Al-PILC	0,002	300,42	0,992	2,609	1,515	0,984
	Al-PILC	0,003	160,33	0,973	2,674	1,728	0,941
	Na-ММТ	0,013	77,78	0,950	13,882	3,953	0,883

5.3. СОРЕБЦІЯ УРАНУ(VI) ТА ХРОМУ(VI) НА Zr-Al-ПІЛАРОВАНОМУ МОНТМОРИЛОНІТІ

Дослідження сорбційних властивостей піларованих шаруватих силікатів було продовжено на Zr- та Zr-Al-піларованому монтморилоніті. Об'єктом дослідження слугував шаруватий силікат зі структурним пакетом типу 2:1 — монтморилоніт Черкаського родовища, попередньо очищений седиментаційним методом та переведений у Na-форму.

Синтез Zr- та Zr-Al-піларованого монтморилоніту здійснювали з використанням оксохлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ та хлориду алюмінію $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ за методикою [156]. До 2%-ї суспензії Na-форми монтморилоніту додавали розчин, який містить ПГК відповідного металу або суміші металів у відсотковому співвідношенні 0, 25, 50, 75 та 100 % із розрахунку 5 ммоль металу на 1 г мінералу. Отриману суспензію перемішували упродовж 12 год, осад відділяли декантуванням та промивали декілька разів дистильованою водою до відсутності хлорид-іонів у промивній воді. Промитий осад висушували при 105 °C та подрібнювали до фракції $\leq 0,2$ мм.

Згідно з даними рентгенографічного аналізу на дифрактограмах орієнтованих зразків Al-піларованого монтморилоніту порівняно з вихідними зразками відбувається зсув базального рефлексу в бік менших кутів до 1,80 нм. Це вказує на заміщення міжшарових обмінних катіонів натрію на більші за розміром ПГК алюмінію (рис. 5.7).

Для Zr-монтморилоніту також спостерігається збільшення міжшарового простору (1,81 нм). Однак на дифрактограмах спостерігаються відповідні розмиті базальні рефлекси для зразків Zr-Al-монтморилоніту, поруч з

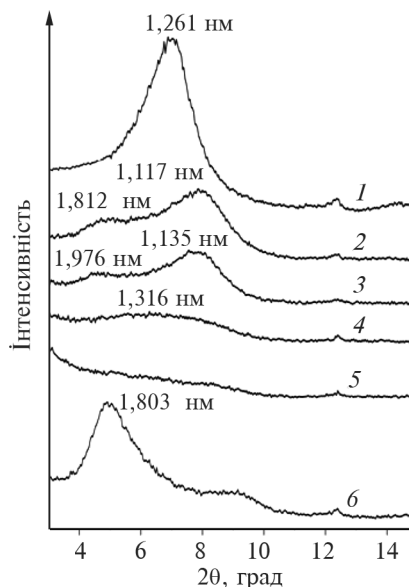


Рис. 5.7. Дифрактограми зразків вихідного та піларованого монтморилоніту: 1 — Na-MMT; 2 — Zr-PILC; 3 — $Zr_{75}Al_{25}$ -PILC; 4 — $Zr_{50}Al_{50}$ -PILC; 5 — $Zr_{25}Al_{75}$ -PILC; 6 — Al-PILC

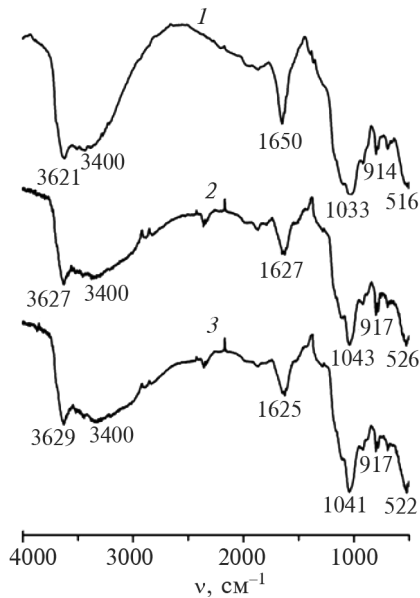


Рис. 5.8. ІЧ-спектри вихідного Na-MMT (1) та піларованих Zr₅₀Al₅₀-PILC (2) і Zr-PILC (3) зразків монтморилоніту

такими близько 1,12—1,13 нм, що обумовлено неповним заміщенням обмінних катіонів і, відповідно, меншим ступенем досконалості структур, що утворюються.

При аналізі ІЧ-спектрів (рис. 5.8) зафіксовано розширення смуги близько 3400 см⁻¹, зумовленої валентними коливаннями ОН-груп адсорбованої води. Це свідчить про збільшення вмісту води у міжшарових проміжках мінералу внаслідок міграції великих полігідроксокомплексів у міжшаровий простір і розсування структурних

пакетів монтморилоніту. Також зсув смуг вихідного мінералу при 1033, 914 та 516 см⁻¹ ($\nu_{\text{as}}\text{Si—O—Si}$, Al_2OH та Si—O—Al -коливання відповідно) у довгохвильову область є непрямим підтвердженням фіксації полігідроксокомплексів у структурі мінералу.

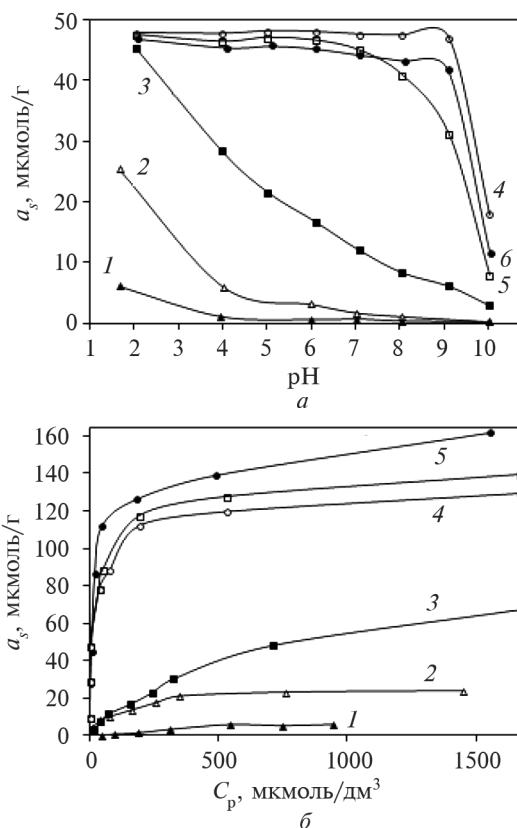
Для піларованих глин взаємодія адсорбат—активний центр є головним чинником, що визначає їх адсорбційні властивості. До подібних активних центрів належать гідроксильні групи самого мінералу, а також гідроксильні групи ПГК металів у міжшаровому просторі.

На сорбцію Cr(VI) на піларованих зразках монтморилоніту, як і на зразку вихідного монтморилоніту, значно впливає рН розчину (рис. 5.9, а).

Характер одержаних залежностей сорбції від рН обумовлений хімією поверхні модифікованих глин, а також станом хрому у водних розчинах за різних значень рН. У кислому та слабкокислому середовищах при значеннях рН 1—6 переважною формою хрому є HCrO_4^- , а у нейтральному і лужному середовищах при значеннях рН 6 і більше — CrO_4^{2-} .

Між тим на відміну від вихідного монтморилоніту, який має негативний заряд у всьому діапазоні рН, для піларованих зразків

Рис. 5.9. Залежність сорбції від рН (а) та ізотерми сорбції (б) Cr(VI) на зразках вихідного та піларованих монтморилонітів: 1 — Na-ММТ; 2 — Al-ПІЛС; 3 — Zr-ПІЛС; 4 — Zr₃₀Al₅₀-ПІЛС; 5 — Zr₂₅Al₇₅-ПІЛС; 6 — Zr₇₅Al₂₅-ПІЛС



точка нульового заряду лежить у слабкислому діапазоні (рН 4), тому ζ -потенціал має позитивні значення при нижчих значеннях рН [325, 359]. Відповідно до цього і відбувається сорбція негативно заряджених форм хрому на піларованих зразках у кислому діапазоні. Для зразків монтморилоніту, піларованих двома ПГК, також характерна значна сорбція у кислому та нейтральному середовищах, що найімовірніше пов'язане з утворенням поліоксокатіонів $[Al_xZr_y(OH)_z(H_2O)_n]^{(3x+4y-z)+}$ [325] у міжшаровому просторі мінералів.

Отримані ізотерми сорбції Cr(VI) при рН 6 вказують на високі адсорбційні властивості піларованих глини (див. рис. 5.9, б). При цьому найвищі значення мають глини, модифіковані двома ПГК у всьому діапазоні мольних співвідношень Zr-Al.

Особливості залежності сорбції від складу міжшарових полігидрохсокомплексів, можливо, обумовлені обмеженням концент-

раційного діапазону утворення змішаних Zr-Al-комплексів. Обраховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра $\left(a_s = \frac{k \cdot a_\infty \cdot C_p}{1+k \cdot C_p} \right)$ і Фрейндліха $(a_s = b \cdot C_p^{1/n})$ наведено у табл. 5.4.

Таблиця 5.4. Коефіцієнти емпіричних рівнянь Cr(VI) та U(VI) на зразках піларованих та вихідного мінералів при рН 6

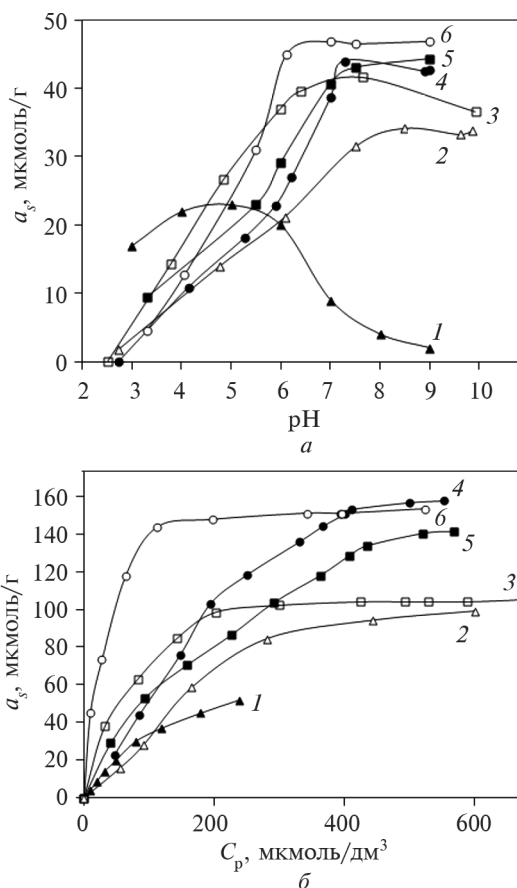
Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	k	a_∞ мкмоль/г	R^*	b	n	R^*
Zr-PILC	0,00029	80,72	0,8906	2,52 **	2,29	0,9615
	0,0028	233,26	0,9952	3,91 ***	1,74	0,9934
Zr ₅₀ Al ₅₀ -PILC	0,4074	108,46	0,9147	39,41	5,78	0,9560
	0,0356	165,14	0,9899	39,93	4,36	0,9232
Al-PILC	0,0220	17,87	0,9822	2,06	2,71	0,9982
	0,0031	160,33	0,9733	2,67	1,73	0,9413
Na-MMT	0,0006	17,87	0,9238	0,029	1,29	0,8792
	0,0134	77,78	0,9508	13,88	3,95	0,8838

* R — кореляційний коефіцієнт. ** Хром. *** Уран.

Криві залежності сорбції U(VI) від рН розчину на вихідному та піларованому монтморилоніті мають зовсім інший характер, ніж такі для хрому, що обумовлено досить складною хімічною поведінкою урану у водних розчинах (рис. 5.10, а). Найімовірнішою формою урану в кислому та слабкислому середовищах є позитивно заряджений іон уранілу UO_2^{2+} [23, 24]. Тому сорбція цих форм урану на позитивно заряджених ПГК у міжшаровому просторі модифікованого мінералу відсутня. З підвищенням рН різко зменшується вміст катіонних форм урану, при цьому зростає вміст нейтральних чи навіть негативно заряджених продуктів гідролізу $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ й інших, які добре сорбуються на позитивно заряджених ділянках структури модифікованих мінералів.

З ізотерм сорбції урану видно, що при рН 6 піларованим зразкам властиві значно кращі сорбційні характеристики, ніж вихідному монтморилоніту (див. рис. 4.8, б). Аналогічно, як і для хрому, найвищі значення сорбції отримано для змішаних Al-Zr-модифікованих глин.

Рис. 5.10. Залежність сорбції від рН (а) та ізотерми сорбції (б) U(VI) на зразках вихідного та піларованих монтморилонітів: 1 — Na-MMT; 2 — Al-PILC; 3 — $Zr_{25}Al_{75}$ -PILC; 4 — $Zr_{75}Al_{25}$ -PILC; 5 — Zr-PILC; 6 — $Zr_{50}Al_{50}$ -PILC



Таким чином, одержані змішані Al-Zr-піларовані монтморилоніти мають покращені сорбційні характеристики порівняно з вихідним мінералом, що дає змогу рекомендувати цей клас матеріалів як дешеві та ефективні сорбенти для видалення з поверхневих і стічних вод таких небезпечних токсикантів, як уран і хром.

5.4. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) ТА ХРОМУ(VI) НА Ti-Al-ПІЛАРОВАНОМУ МОНТМОРИЛОНІТІ

Наступний крок у вивченні особливостей сорбції іонів урану та хрому на піларованих глинах — дослідження Ti- і змішаних Ti-Al-піларованих глин з різним співвідношенням Ti : Al. Було ви-

користано монтморилоніт Черкаського родовища (Україна), попередньо очищений седиментаційним методом та переведений у Na-форму. Синтез зразків піларованого монтморилоніту проводили за такою методикою: до інтеркаляційного розчину алюмінію додавали інтеркаляційний розчин титану у певних мольних співвідношеннях (0, 0,25, 0,5, 0,75, 1), розчин перемішували 2 год і додавали по краплях при постійному перемішуванні до 3%-ї суспензії Na-ММТ (співвідношення (Al-Ti) : ММТ — 10 ммоль/г). Осад відділяли центрифугуванням, промивали дистильованою водою від залишків оксокатіонів та хлоридів, контролюючи їх вміст AgNO_3 . Зразок висушували при 105°C , подрібнювали, просіювали до фракції $\leq 0,2$ мм.

Згідно з дифрактограмами вихідного та піларованих зразків при інтеркаляції ПГК у міжшаровий простір монтморилоніту (рис. 5.11) відбувається збільшення базального рефлексу від 1,26 нм для вихідного мінералу до 1,80 нм для Al-піларованого монтморилоніту. Для піларованих зразків монтморилоніту зі змішаними ПГК з різним мольним співвідношенням Ti-Al базальні рефлекси є дещо нижчими та лежать у межах 1,37—1,54 нм. Досить чіткі базальні рефлекси свідчать про рівномірне заповнення міжшарового простору і утворення впорядкованих структур.

Одержані дані можна зіставити з виявленими фактами щодо структурних властивостей синтезованих Ti-піларованих зразків і визначального впливу на ці властивості рН вихідного розчину та типу прекурсора [126]. Згідно з мас-спектроскопічними дослідженнями при гідролізі TiCl_4 можуть утворюватись комплекси різного

складу, причому найбільш стабільний комплекс серед них важко виділити. Це зумовлено паралельними процесами полімеризації та руйнування таких комплексів [379]. Вихідні розчини алюмінію та титану мають різні значення рН. При їх змішуванні на стадії синтезу відбувається підкислення розчину (область існування ПГК алюмінію лежить

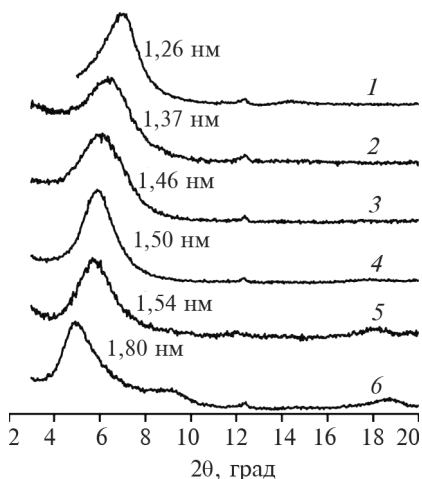
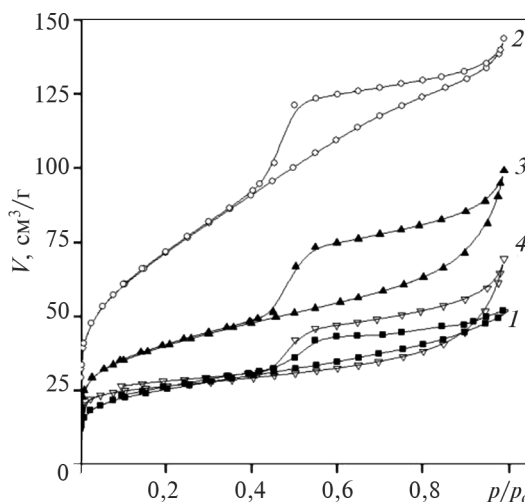


Рис. 5.11. Дифрактограми зразків вихідного та піларованих монтморилонітів: 1 — Na-ММТ; 2 — Ti-PILC; 3 — $\text{Ti}_{75}\text{Al}_{25}$ -PILC; 4 — $\text{Ti}_{50}\text{Al}_{50}$ -PILC; 5 — $\text{Ti}_{25}\text{Al}_{75}$ -PILC; 6 — Al-PILC

Рис. 5.12. Ізотерми низькотемпературної ад(де)сорбції азоту на зразках вихідного та піларованого монтморилоніту: 1 — Na-MMT; 2 — Ti-PILC; 3 — $Ti_{50}Al_{50}$ -PILC; 4 — Al-PILC



у межах рН 3,5–5, а полікатіонів титану — 1–1,8 [341]). При цьому можливе часткове руйнування великих полікатіонів алюмінію $[Al_{13}O_{14}(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$ з утворенням менших за розміром $[Al_3(OH)_5]^{4+}$ або навіть Al^{3+} . Подальше підвищення рН приводить до осадження гідроксиду титану на зовнішній поверхні частинок мінералу. Ймовірно, відбувається конкурентний обмін іонів натрію у міжпаquetному просторі монтморилоніту на ПГК алюмінію $[Al_3(OH)_5]^{4+}$ та титану $[Ti_xO_y(OH)_zCl_n(H_2O)_m]^{(4x-2y-z-n)+}$ (при x від 3 до 16). Зразкам піларованого монтморилоніту властиві збільшена питома поверхня та мікропористість, що підтверджується відповідними ізотермами адсорбції азоту (рис. 5.12).

Ізотерми Al-піларованого монтморилоніту, згідно з класифікацією де Бюра, можна визначити як близькі до типу H3, що характерно для пор щілиноподібної форми з пласко-паралельними стінками [276].

Проте для Ti-піларованого монтморилоніту форма ізотерми дещо відрізняється і є близькою до IV типу зі зменшеною площею гістерезису. Для зразка $Ti_{50}Al_{50}$ форма ізотерми та петлі гістерезису аналогічні до таких для Al-піларованого монтморилоніту. Для піларованих зразків спостерігається збільшення питомої поверхні при підвищенні вмісту титану (табл. 5.5).

У даному випадку це може бути обумовлено утворенням на поверхні частинок мінералу та в міжчастинковому просторі більш розвинутих шарів гідроксиду з більшою кількістю мезо- та макропор, оскільки ПГК титану більш схильні до полімеризації й утворення таких шарів на поверхні, ніж ПГК алюмінію [341].

Таблиця 5.5. Характеристики пористої структури зразків вихідного та модифікованих монтморилонітів

Зразок	$S_{\text{шт}}, \text{ м}^2/\text{ г}$	$V, \text{ см}^3/\text{ г}$	$r, \text{ нм}$	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН $dV(r)$		DFT $dV(r)$		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Na-MMT	89	0,08	1,841	1,41	—	1,91	2,82	—
Al-PILC	98	0,107	2,187	2,16	—	1,17	2,63	—
Ti ₅₀ Al ₅₀ -PILC	142	0,153	2,166	1,54	—	0,716	2,642	1,212
Ti-PILC	253	0,222	1,752	1,527	—	0,689	2,543	—

На рис. 5.13 показано результати дослідження сорбції сполук U(VI) на вихідному та піларованому монтморилоніті. Бачимо, що з підвищенням рН середовища сорбція урану на модифікованих зразках збільшується (рис. 5.13, *a*). Вихідному монтморилоніту властивий дзвоноподібний вигляд кривої залежності сорбції від рН [24].

На характер залежності сорбції від рН впливають два основні чинники — складна хімія урану у водних розчинах та хімія поверхні модифікованих зразків.

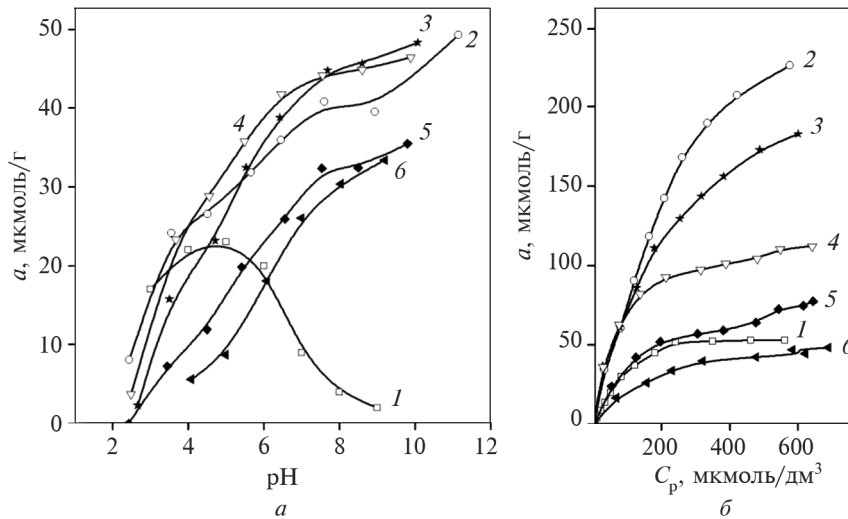


Рис. 5.13. Залежність сорбції U(VI) від рН розчину (*a*) та ізотерми сорбції при рН 6 (*б*) на зразках Ti-Al-монтморилоніту: 1 — Na-MMT; 2 — Ti-PILC; 3 — Ti₇₅Al₂₅-PILC; 4 — Ti₅₀Al₅₀-PILC; 5 — Ti₂₅Al₇₅-PILC; 6 — Al-PILC

Відомо, що уран у водних середовищах залежно від концентрації та рН утворює різноманітні позитивно, нейтрально або навіть негативно заряджені форми: UO_2^{2+} , UO_2OH^+ , $UO_2(OH)_2$, UO_2CO_3 , $(UO_2)_2CO_3(OH)_3^-$ та інші. Причому в кислій області превалюють катіонні форми, а в лужній зі значним зменшенням вмісту катіонних форм відбувається зростання нейтральних чи навіть негативно заряджених гідроксоформ [24].

Стосовно хімії поверхні досліджуваних зразків для вихідного монтморилоніту визначальними в процесах сорбції є два типи центрів. Перший — катіонообмінні центри на базальних гранях гексагональних частинок мінералу, зумовлені нестехіометричним гетеровалентним ізоморфізмом у тетраедричних і октаедричних сітках їхніх структурних пакетів; другий — $\equiv Si-OH-$ та $=Al-OH-$ групи на бічних гранях, які є головними у процесах сорбції катіонних форм урану природними глинистими мінералами [20, 24]. Багатозарядні іони титану, мігруючи у міжшаровий простір силікату при модифікуванні, змінюють заряд поверхні та викликають зсув ізоелектричної точки у лужну область. Тому в цій області, де уран переважно перебуває в нейтральних і негативно заряджених формах, спостерігається значна сорбція урану. Від-

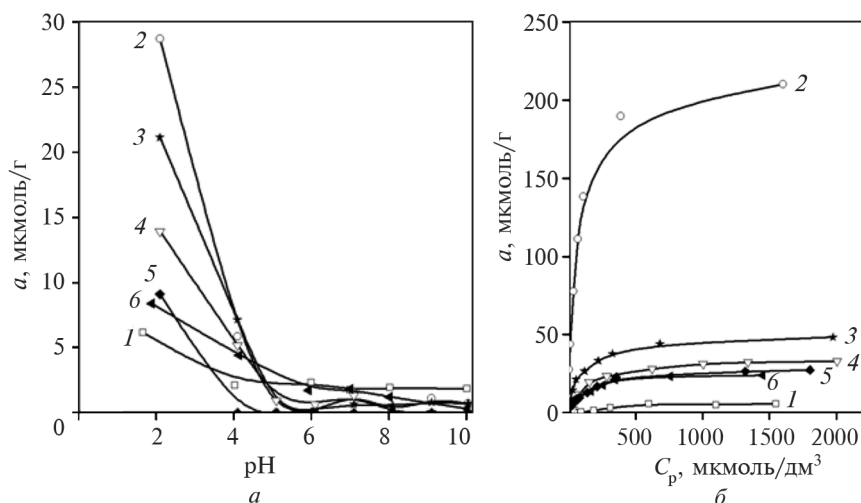


Рис. 5.14. Залежність сорбції Cr(VI) від рН розчину (а) та ізоТЕРМИ сорбції Cr(VI) при рН 2 (б) на зразках Ti-Al-монтморилоніту: 1 — Na-MMT; 2 — Ti-PILC; 3 — $Ti_{75}Al_{25}$ -PILC; 4 — $Ti_{50}Al_{50}$ -PILC; 5 — $Ti_{25}Al_{75}$ -PILC; 6 — Al-PILC

повідно до ізотерм рис. 5.13, б, сорбція урану на модифікованих зразках значно перевищує таку для вихідного монтморилоніту. Адсорбційні властивості піларованих зразків зростають зі збільшенням вмісту титану в Ti-Al-монтморилонітах, а максимальне значення для Ti-монтморилоніту становить близько 230 мкмоль/г.

Доцільно також порівняти одержані дані з такими для іонів хрому. Як зазначалось, Cr(VI) у розчинах в усьому діапазоні рН перебуває тільки в аніонних формах (HCrO_4^- та CrO_4^{2-}). Значна сорбція спостерігається лише у кислій області рН (рис. 5.14, а). Така залежність обумовлена тільки зарядом поверхні та положенням ізоелектричної точки для піларованих зразків на відміну від сорбції іонів урану.

Ізотерми сорбції іонів Cr(VI) (рис. 5.14, б) на зразках Ti-піларованого монтморилоніту, як і у випадку сорбції іонів урану, свідчать про його значно вищі (до 200 мкмоль/г) адсорбційні властивості порівняно з такими на інших зразках (до 50 мкмоль/г). Отже, встановлено, що Ti- та Ti-Al-піларовані монтморилоніти виявляють достатньо високі адсорбційні властивості щодо вилучення іонів урану як у катіонній, так і в аніонній формі й можуть використовуватися з цією метою як ефективні й дешеві адсорбенти.

5.5. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА Fe-Ti-ПІЛАРОВАНОМУ МОНТМОРИЛОНІТІ

Цікавим питанням було визначення сорбційних властивостей складних піларованих глин не на основі полігідроксокомплексів Al, що достатньо легко мігрують у міжшаровий простір глин, а тільки за участю інших полігідроксокомплексів, наприклад Ti і Fe. Тому ми обрали як наступні об'єкти дослідження ці катіони.

Для синтезу зразків використано Na-форму Черкаського монтморилоніту (Україна) фракцією 0,2—0,31 мм (Na-ММТ). До 1 М розчину HCl при швидкому перемішуванні на магнітній мішалці додавали відповідну масу хлориду титану, а потім дистильовану воду для отримання кінцевої концентрації титану 0,82 моль/дм³ та HCl 0,11 моль/дм³. Розчин перемішували на магнітній мішалці протягом 24 год, додавали аліквоту 1 М розчину хлориду заліза (із розрахунку мольного співвідношення Fe : Ti = 1 : 1) та перемішували ще 2 год.

Отриманий Ti-Fe-інтеркаляційний розчин додавали краплями до суспензії мінералу з масовою часткою 2,5 %. Перемішували суспензію 4 год, відділений фільтруванням осад промивали декілька разів дистильованою водою. Осад висушували при 120 °С протягом 12 год (зразок позначено як Ti₅₀Fe₅₀-PILC). Приготування Ti-інтеркаляційного розчину проводили аналогічно, але без додавання розчину хлориду заліза (зразок Ti-PILC). Синтез Fe-піларованого монтморилоніту відбувався за методикою [272] (зразок Fe-PILC).

На дифрактограмах Ti-Fe-піларованих монтморилонітів (рис. 5.15) можна відстежити зсув базального рефлексу у бік менших значень 2θ, що обумовлено проникненням ПГК заліза і титану в міжпакетний простір монтморилоніту. При цьому значення змінюються від 1,26 нм для вихідного мінералу до 1,37–1,55 для зразків піларованого монтморилоніту, що характерно для Fe- і Ti-піларованих монтморилонітів [342, 371].

Для зразків вихідного та піларованого монтморилонітів форма ізотерм (рис. 5.16) належить до першого типу з петлею гістерезису типу НЗ, що характерно для мікропористих матеріалів зі щілеподібними порами [276].

Для всіх піларованих глинистих мінералів характерна більша питома поверхня, ніж для Na-монтморилоніту, а для Ti-Fe-монтморилоніту вона становить 236 м²/г. Такі зміни зумовлені

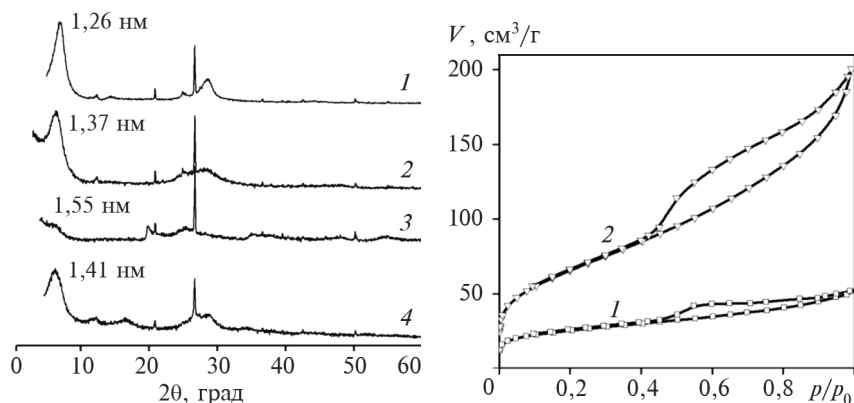


Рис. 5.15. Дифрактограми зразків вихідного Na-ММТ (1) та піларованих монтморилонітів Ti-PILC (2), Ti₅₀Fe₅₀-PILC (3), Fe-PILC (4)

Рис. 5.16. Ізотерми ад(де)сорбції азоту на зразках вихідного та піларованого монтморилонітів: 1 – Na-ММТ; 2 – Ti₅₀Fe₅₀-PILC

використанням при синтезі сорбентів ПГК, які у водному середовищі у міжшаровому просторі мінералу утворюють стійку двовимірну пористу структуру.

Зміна середнього розміру пор r та сорбційного об'єму пор V у зразка піларованого монтморилоніту (табл. 5.6) вказує на формування складної текстури матеріалу, в якому поряд із невеликими мікропорами, сформованими невеликими ПГК титану та заліза, існують мезопори, утворені при формуванні великих ПГК цих елементів [371].

Сорбційні властивості зразків піларованих глинистих мінералів залежать від складу ПГК у міжшаровому просторі. Адсорбцію на таких матеріалах можна розглядати як на гідроксидах або гідратованих оксидах відповідних металів.

Активними (сорбційними) центрами виступатимуть гідроксильні групи на поверхні піларованих глинистих мінералів. Такі групи залежно від рН розчину можуть іонізуватися за двома механізмами [70]:



або



де М — метал з амфотерними властивостями.

Для зразків Fe—Ti-піларованих монтморилонітів спостерігаються знижені адсорбційні характеристики при вилученні катіонів кобальту (рис. 5.17, б), що характерно для деяких піларованих мінералів [213]. Це пов'язано з тим, що іонообмінні центри мінералу вже зайняті ПГК титану та заліза, і зв'язування іонів кобальту може відбуватися виключно на гідроксильних групах, які належать ПГК титану та заліза ($=\text{TiOH}$ та $=\text{FeOH}$).

Характерним є зростання адсорбції кобальту при підвищенні рН розчину (рис. 5.17, а), що може пояснюватись перезарядкою

Таблиця 5.6. Характеристики пористої структури зразків вихідного та піларованого монтморилоніту

Зразок	$S_{\text{пит}}$, м ² /г	V , см ³ /г	r , нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН $dV(r)$		DFT $dV(r)$		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Na-MMT	89	0,08	1,841	1,41	—	1,91	2,82	—
Ti ₅₀ Fe ₅₀ -PILC	236	0,310	2,628	1,72	—	0,689	2,642	1,252

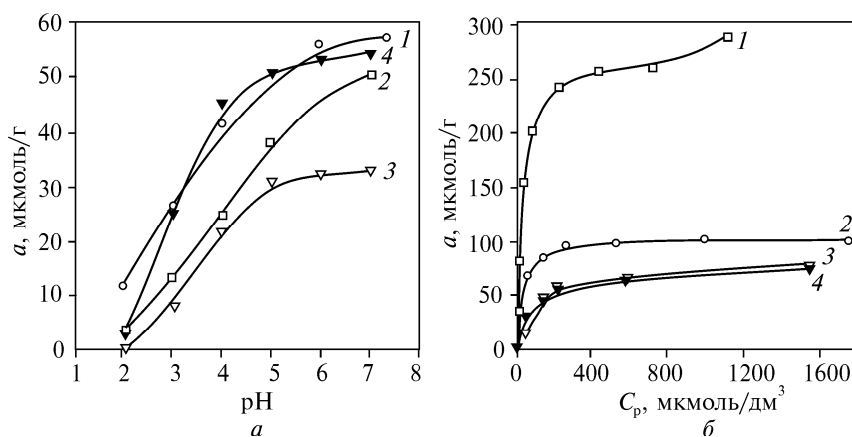


Рис. 5.17. Залежність сорбції Co(II) від pH розчину (а) та ізоТЕРМИ сорбції Co(II) (б) на зразках: 1 – Na-ММТ; 2 – Ti-PILC; 3 – Ti₅₀Fe₅₀-PILC; 4 – Fe-PILC

поверхні зразків піларованих глин з позитивних у кислому середовищі до негативних — у нейтральному та лужному за рівнянням (5.7).

Вилучення Cr(VI) значно залежить від pH розчину (рис. 5.18, а). У кислому середовищі гідроксильні групи протонуються, поверхня стає позитивно зарядженою (рівняння (5.6)), що й зумовлює

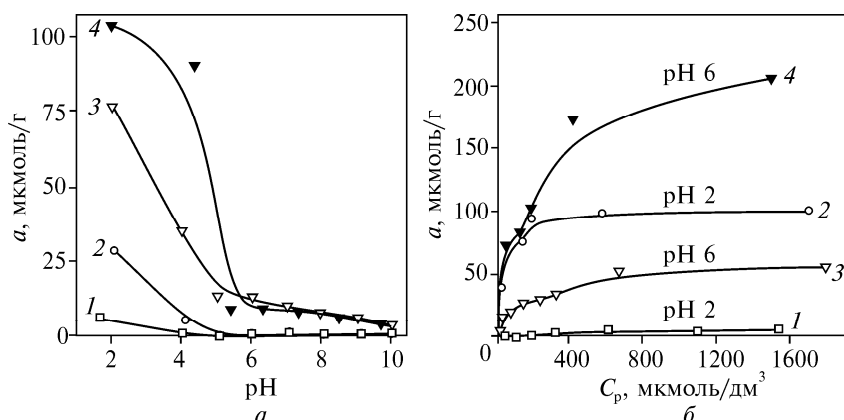


Рис. 5.18. Залежність сорбції Cr(VI) від pH розчину (а) та ізоТЕРМИ сорбції Cr(VI) (б) на зразках: 1 – Na-ММТ; 2 – Ti-PILC; 3 – Ti₅₀Fe₅₀-PILC; 4 – Fe-PILC

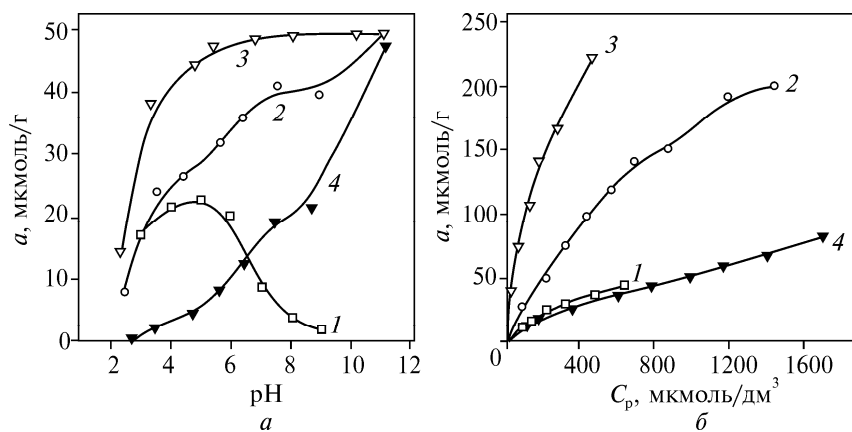


Рис. 5.19. Залежність сорбції U(VI) від pH розчину (а) та ізотерми сорбції U(VI) (б) на зразках: 1 – Na-MMT; 2 – Ti-PILC; 3 – Ti₅₀Fe₅₀-PILC; 4 – Fe-PILC

зв'язування аніонів Cr(VI). При цьому перехід форми з HCrO_4^- у кислому середовищі до CrO_4^{2-} у нейтральному та лужному середовищах не має значного впливу. Отримані залежності (рис. 5.18, б) вказують на зростання сорбційних властивостей зі збільшенням вмісту заліза, що обумовлено особливостями хімії заліза, яке має вищі амфотерні властивості, ніж титан. Вихідний монтморилоніт практично не видаляє аніони хрому через негативний заряд поверхні у широкому діапазоні pH.

Сорбція U(VI) на зразках піларованого монтморилоніту також значно залежить від pH розчину (рис. 5.19, а). На вихідному монтморилоніті така залежність має екстремальний характер з максимумом близько pH 5, що зумовлено особливостями переходу урану у водних розчинах з катіонних до аніонних форм [24]. Найвищі адсорбційні властивості виявляє зразок Ti₅₀Fe₅₀-PILC (рис. 5.19, б) завдяки утворенню в міжшаровому просторі мінералу гідратованих оксидів заліза та титану змішаного типу, в якому наявні [Fe—O—Ti—OH]-групи, що мають кращі адсорбційні властивості. Такий ефект може пояснюватись перерозподілом електронної густини у зв'язку з різницею електронегативностей титану (1,54) і заліза (1,83) [115].

Таким чином, показано, що монтморилоніт, піларований полігідросокомплексами титану і заліза, має переважно аніонообмінні властивості й за ефективністю вилучення Ti-Fe-піларованими монтморилонітами досліджувані токсиканти розміщуються у ряду U(VI) > Cr(VI) > Co(II).

5.6. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) НА ПІЛАРОВАНИХ ГЛИНАХ ІЗ МІНЕРАЛІЗОВАНИХ ВОД

Важливим питанням з практичної точки зору є вивчення особливостей застосування піларованих глин для видалення ВМ і РН з мінералізованих вод. Тому нами досліджено процеси сорбції сполук урану з мінералізованих підземних вод з використанням піларованих глин. Синтез Al-, Fe-, Ti- та Zr-піларованих глин здійснювали з використанням розчинів хлоридних солей алюмінію ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), цирконію ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), титану (TiCl_4) та заліза ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) за описаними методиками із застосуванням бентонітової глини Черкаського родовища. Її основним мінералом є шаруватий силікат — монтморилоніт. Зразки глини були попередньо очищені від домішок кварцу та карбонатів седиментаційним методом і переведені у Na-форму.

Процеси сорбції вивчали з використанням розчинів, склад яких за основними аніонними компонентами відповідає складу підземних мінералізованих вод біля сховища рідких відходів переробки уранових руд Східного гірничо-збагачувального комбінату (м. Жовті Води, Україна), мг/дм^3 : HCO_3^- 450, Cl 180, SO_4^{2-} 2830, NO_3^- 130 [194]. Вихідні розчини готували на основі відповідних натрієвих солей, загальний солевміст — 5200 мг/дм^3 , рН 7,2.

При постановці експериментів стосовно сорбції з багатокомпонентних за складом вод, якими є мінералізовані урановмісні підземні води, необхідний аналіз усіх існуючих у розчині форм урану. У природних водних системах основними твердими фазами U(VI) є малорозчинні гідрати $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ чи $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ ($\lg K_{sp} = -20,34 \dots -23,5$) [67, 143] та карбонат UO_2CO_3 ($\lg K_{sp} = -13,21 \dots -14,26$) [199]. При визначенні розподілу форм U(VI) використано програмне забезпечення Medusa, що широко використовується в аналітичній та геохімічній практиці [271]. Концентрація U(VI) у розрахунках прийнята у розмірі $0,4 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає такій у реальних підземних водах біля хвостосховища уранових відходів [194]. Для розчинів з іонною силою 0,01 М (NaCl) основними формами урану є іон уранілу UO_2^{2+} в кислому середовищі та гідратні комплекси $\text{UO}_2(\text{OH})^+$, $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})^+$, а також малорозчинні $\text{UO}_2(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ у нейтральному та лужному (рис. 5.20, а). Для мінералізованих вод, характерною

рисуою яких є підвищена концентрація сульфат-іонів, спостерігається зв'язування практично всього урану в сульфатні комплекси UO_2SO_4 та $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2^{2-}$ в кислому середовищі, а також в карбонатні комплекси UO_2CO_3 , $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$ та $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ в нейтральному та лужному (рис. 5.20, б).

За даними рентгенографічного аналізу, для піларованих зразків спостерігається зсув базального рефлексу в бік менших кутів від 1,26 нм для вихідного бентоніту до 1,37–1,40 нм для Ti- і Fe-зразків і до 1,80 нм для Al- і Zr-зразків, що свідчить про розсування структурних алюмосилікатних пакетів та фіксацію великих за розміром полігідроксокомплексів металів у міжшаровому просторі мінералу.

Вимірювання електрокінетичних властивостей частинок у дисперсіях піларованих глин показали суттєві відмінності у характері кривих залежності ζ -потенціалу від pH середовища (рис. 5.21). Для вихідного бентоніту ζ -потенціал є негативним у кислому та нейтральному середовищах, що визначаються розвинутим подвійним електричним шаром обмінних катіонів біля негативно заряджених у результаті нестехіометричного ізоморфізму базальних поверхонь плоских частинок мінералу. Внаслідок малої частки площі поверхні бічних граней (декілька відсотків від загальної площі [327]) їхня роль у формуванні ζ -потенціалу є незначною.

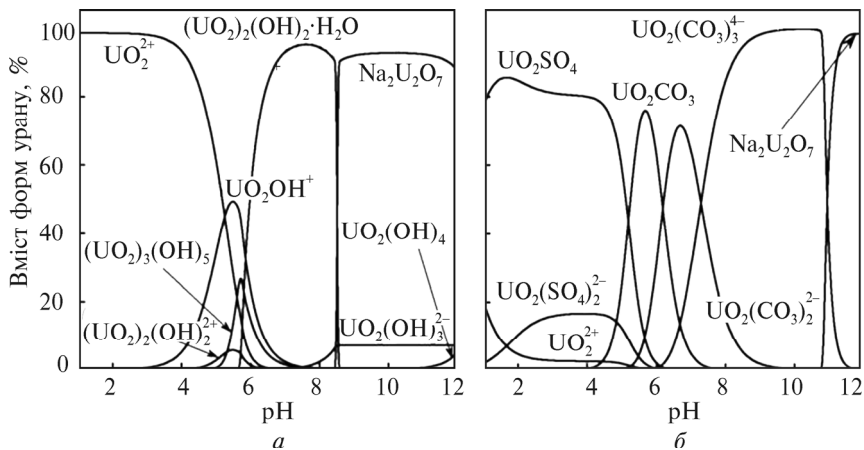


Рис. 5.20. Розподіл форм U(VI) у чистих водних розчинах (а) та мінералізованих водах (б)

Для пілар-глин при рН 5,2–5,4 спостерігається зміна знака ζ -потенціалу. Така поведінка обумовлена можливим проявом дії двох факторів. З одного боку, це надеквівалентна сорбція позитивно заряджених комплексних іонів на базальних поверхнях частинок. З іншого боку, це стискання ПЕШ унаслідок більш щільного розміщення комплексних іонів біля поверхні порівняно з обмінними Na-іонами у вихідних зразках і підвищення при формуванні загального ζ -потенціалу ролі бічних граней. Хімічна природа останніх визначається наявністю на них активних центрів $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ і $=\text{Al}-\text{OH}$, що утворюються по так званих розірваних зв'язках $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ та $=\text{Al}-\text{O}-\text{Al}=\text{}$ у тетраедричних і октаедричних сітках структурних пакетів мінералу. Точка їхнього нульового заряду за визначенням різними методами становить від 4,0 до 5,3 [264], що близько до одержаних нами значень для пілар-глин.

Розмір агрегатів частинок у дисперсіях також значно відрізняється для різних зразків і змінюється від 570–640 нм для вихідного бентоніту та його Al-форми до 1900–2250 нм для Zr-, Fe-, Ti-зразків.

Результати сорбційних експериментів свідчать про практично повну відсутність сорбції на вихідному монтморилоніті нейтральних або негативно заряджених карбонатних комплексів урану, що превалюють у мінералізованих підземних водах (рис. 5.22).

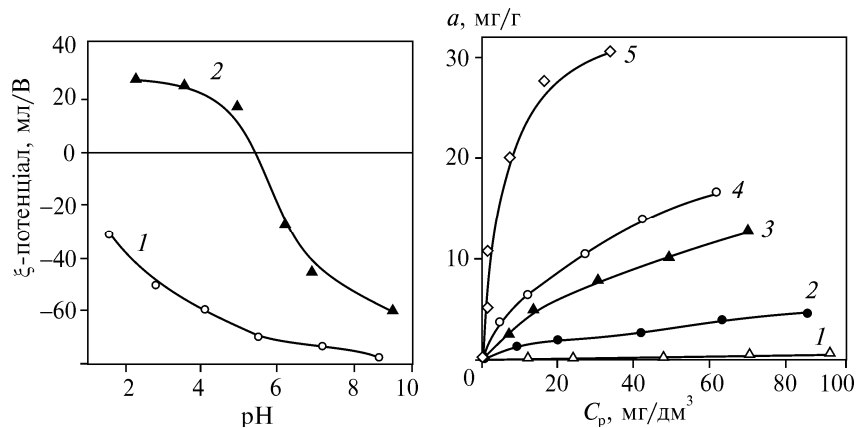


Рис. 5.21. Залежність ζ -потенціалу вихідного монтморилоніту (1) та його Al-форми (2) від рН середовища

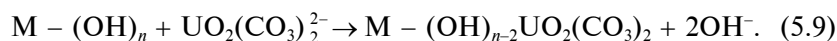
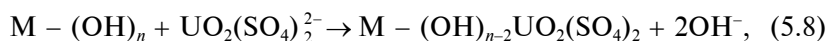
Рис. 5.22. Ізотерми сорбції урану U(VI) з мінералізованих вод на зразках вихідного та піларованих монтморилонітів: 1 – Na-MMT; 2 – Al-PILC; 3 – Zr-PILC; 4 – Fe-PILC; 5 – Ti-PILC

Таблиця 5.7. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха для ізотерм сорбції сполук урану (VI) з мінералізованих вод

Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
	a_{\max} , мг/г	K_L , дм ³ /мг	R^2	K_F	$1/n$	R^2
Ti-PILC	36,57	0,169	0,984	8,057	2,50	0,946
Fe-PILC	25,85	0,028	0,989	1,667	1,78	0,998
Zr-PILC	20,50	0,021	0,992	0,957	1,65	0,994
Al-PILC	8,23	0,014	0,979	0,300	1,63	0,989
Na-ММТ	1,11	0,008	0,866	0,001	0,72	0,977

Між тим для всіх пілар-глин характерні достатньо високі значення сорбції аніонних комплексів. Результати обчислень коефіцієнтів емпіричних рівнянь Ленгмюра та Фрейндліха наведено у табл. 5.7.

За сорбційною здатністю зразки утворюють ряд $Ti > Fe > Zr > Al$. Сорбція комплексів урану при цьому відбувається насамперед у результаті обміну гідроксил-іонів сорбованих у міжшаровому просторі мінералу полігідроксокомплексів металів:



Поверхневі $\equiv Si-OH$ -групи на бічних гранях мають більш кислий характер і тому переважно можуть селективно сорбувати позитивно заряджені іони уранілу UO_2^{2+} . Отже, сорбенти на основі пілар-глин, на відміну від вихідних зразків Na-монтморилоніту, проявляють високу селективність як до катіонних, так і до аніонних форм урану.

СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

6.1. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛІВ НАНОДИСПЕРСНИМИ ПОРОШКАМИ

Глибоке очищення вод від іонів важких металів і радіонуклідів, гранично допустимі концентрації яких внаслідок їхньої токсичності надзвичайно малі, з використанням навіть високоселективних сорбентів у низці випадків є досить складним завданням. Можливість участі таких токсикантів у різних окисно-відновних реакціях зі зміною їхнього ступеня окиснення, утворення з наявними у водах різноманітними природними і техногенними комплексоутворювачами сполук, що погано сорбуються, значно ускладнюють процеси підбору ефективних сорбційних матеріалів.

В останні роки пошук нових реагентів для видалення з вод проблемних забруднювачів зосереджено на виявленні таких матеріалів, які характеризувалися б поряд з сорбційними іншими механізмами зв'язування забруднювачів, або на переведенні їх у менш токсичні форми. Одним з таких підходів є створення матеріалів, які мають високі сорбційно-відновні властивості та здатні, таким чином, не тільки до іммобілізації на поверхні токсичних речовин, а й до подальшої зміни їх ступеня окиснення з утворенням нерозчинних поверхневих осадів.

Прикладом такого небезпечного токсиканту є іони урану, які в окиснювальних умовах у поверхневих водах зазвичай перебувають у стані U(VI). У відновлювальних же умовах уран відновлюється до U(IV), сполуки якого мають значно меншу розчинність і тому осідають на поверхні сорбенту [24].

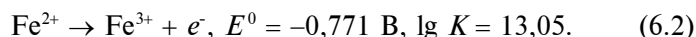
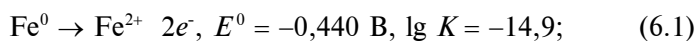
Успішні спроби використання такого підходу при очищенні підземних вод від сполук урану були зроблені із застосуванням нуль-валентного заліза в природоохоронній технології так званих проникних реакційних бар'єрів (ПРБ). Останні являють собою стіни в ґрунті, які встановлюють на шляху руху забруднених підземних вод і які є проникними для цих вод. На даний час накопичено позитивний досвід тривалої експлуатації сотень ПРБ у різних країнах світу [265, 266].

Реакційноздатним завантаженням для ПРБ слугують зазвичай дешеві природні сорбенти (цеоліти, карбонати, фосфати) або техногенні відходи (вуглецевмісні матеріали) [265, 266]. Токсичні компоненти забруднених вод затримуються на ПРБ і можуть згодом розкладатися аж до CO_2 і H_2O під дією природних мікроорганізмів у разі органічних забруднювачів або надійно зв'язуватись у міцні поверхневі комплекси неорганічними сполуками.

Як залізовмісні компоненти реакційноздатних завантажень у ПРБ випробувано різні види нуль-валентного заліза: залізовмісні окатиші, залізні ошурки, дисперсні залізні порошки та інше, які характеризуються досить низькою вартістю [155, 265, 266, 322]. Запропоновано також дорожчі види нуль-валентного заліза, які мають більшу реакційну здатність, наприклад отримані на основі природного та синтетичного гетиту шляхом їх відновлення воднем при високих температурах [111].

Показано, що залізовмісні реагенти можуть активувати реакції розкладу значної кількості хлоровмісних вуглеводневих розчинників, а також ефективно сорбувати відновлені форми низки екологічно важливих іонів (CrO_4^{2-} , TcO_4^- , UO_2^{2+} , MO_4^{2-}). За швидкістю видалення із забруднених вод ці іони можна розташувати в ряд $\text{CrO}_4^{2-} > \text{TcO}_4^- > \text{UO}_2^{2+} \gg \text{MO}_4^{2-}$. Сполуки арсену As(III) і As(V) також можна досить легко видалити з використанням нуль-валентного заліза [311, 312].

Видалення із вод неорганічних сполук з використанням залізовмісних ПРБ є результатом щонайменше трьох можливих процесів. По-перше, це сорбція сполук-забруднювачів на активних центрах окисно-гідроксидної плівки, яка утворюється на поверхні частинок нуль-валентного заліза у водному середовищі. По-друге, це відновлення елементів-забруднювачів у реакціях окиснення нуль-валентного заліза й осадження сполук, що утворюються на поверхні частинок заліза. Сумарні процеси відновлення проходять відповідно до електрохімічних реакцій [32]:



І нарешті, по-третє, це можливість ізоморфних заміщень розчинених елементів-забруднювачів у структуру окисно-гідроксидної плівки при утворенні та старінні продуктів окиснення нуль-валентного заліза [121]. Схематичну модель можливих ме-

ханізмів реакцій за участю НВЗ і різних типів токсикантів показано на рис. 6.1.

Оксидно-гідроксидна плівка, що утворюється на поверхні частинок нуль-валентного заліза, характеризується складним мінеральним складом і досить високими сорбційними властивостями по відношенню до широкого спектра важких металів і радіонуклідів. Кристалічні й аморфні фази, які входять до неї, такі як гетит, гематит, феригідрит, магнетит й інші, добре сорбують іони U(VI) [162, 300, 372], Th(IV) [251], Zn(II) [253], Cr(VI) [65] та інших елементів. Здійснено успішні спроби опису процесів сорбції цих іонів із застосуванням сучасних моделей [240, 293, 349].

На другій стадії процесу сорбовані на поверхні оксидно-гідроксидної плівки органічні та неорганічні токсиканти можуть брати участь у різноманітних окисно-відновних реакціях, які відбуваються внаслідок можливості перенесення електрона від неокисненого заліза, що міститься усередині частинок, через оксидно-гідроксидну плівку на її поверхню. Результатом таких процесів

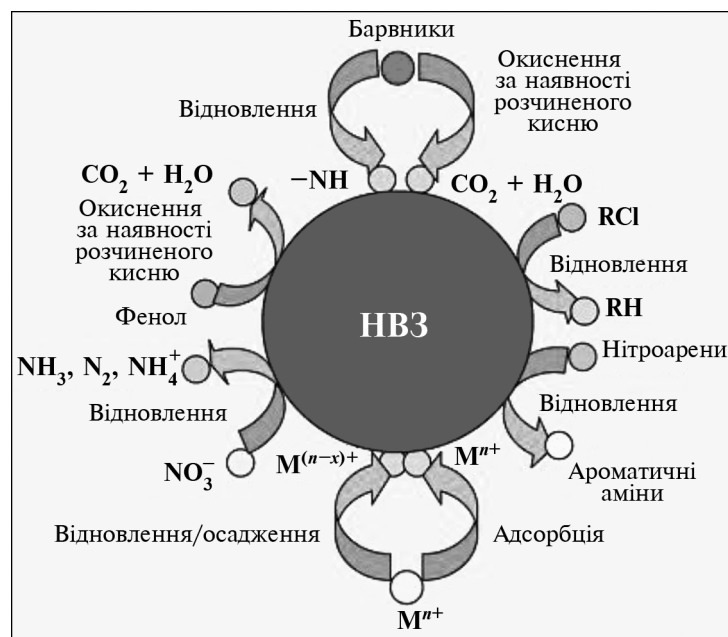


Рис. 6.1. Схематична модель можливих механізмів реакцій за участю НВЗ (ZVI) і різних типів токсикантів, за [141]

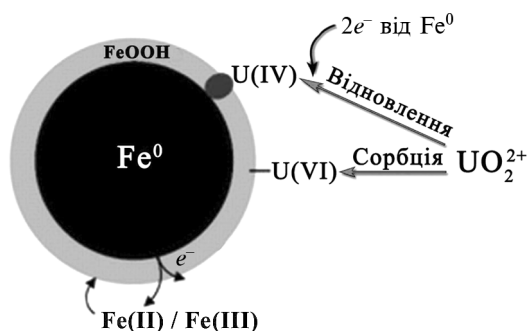


Рис. 6.2. Будова нанорозмірних частинок нуль-валентного заліза

може бути їх розкладання у разі органічних речовин або відновлення неорганічних іонів з осадженням малорозчинних сполук.

Процеси старіння оксидів і гідроксидів, що відбуваються на третій стадії і супроводжуються можливими ізоморфними заміщеннями елементів-забруднювачів у структуру останніх, дуже важко відокремити від процесів, які проходять під час відновлювального осадження цих елементів на другій стадії. Розшифрування відповідних механізмів потребує проведення додаткових досліджень із залученням сучасних фізичних методів [121].

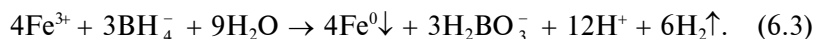
В останні роки все більшу увагу привертає використання у природоохоронних технологіях порошоків нанорозмірного нуль-валентного заліза (нНВЗ), або *nanoscale zero valent iron* (nZVI), які мають підвищену реакційну здатність у різноманітних сорбційних процесах [141, 179, 242, 376].

Сорбційні матеріали на їх основі можуть бути успішно використані не тільки у традиційно оформлених технологіях очищення стічних вод і як активний компонент проникних реакційних бар'єрів, а й у принципово нових, так званих *in situ*, природоохоронних технологіях. У них суспензії нНВЗ вносяться з використанням спеціальних нагнітальних свердловин безпосередньо в ґрунт на шляху руху забруднених підземних вод, де формуються відповідні відновлювальні умови, що сприяють іммобілізації токсикантів не тільки на поверхні частинок заліза, а й в усій зоні з анаеробними умовами [328].

Сферичні частинки нанорозмірного нуль-валентного заліза мають характерний діаметр близько 100 нм і типову структуру ядро—оболонка (*core-shell structure*) [137, 189, 216, 217, 314], схематично представлену на рис. 6.2.

При отриманні нанопорошків використовують два основні способи: хімічний — синтез частинок шляхом укрупнення кластерів з окремих атомів; фізичний — отримання частинок меншо-

го розміру з великих при їх диспергуванні (діагрегування) [40, 216]. Обидва підходи можуть використовуватися при отриманні залізних нанопорошків. Однак на практиці найпоширенішим є перший підхід. Він включає гетерогенні реакції без участі води, наприклад відновлення гетиту або гематиту воднем при підвищених температурах (200—600 °С) чи розкладання пентакарбонілу заліза ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) в органічних розчинниках або в аргоні. Численні дослідницькі групи широко використовують також реакції відновлення іонів Fe^{2+} і Fe^{3+} борогідридами лужних металів з водних розчинів їх солей у кислому середовищі [154, 216, 315]:



Недоліками при застосуванні залізних нанопорошків для очищення забруднених вод є їхня схильність до агрегації і занадто швидка окиснюваність внаслідок підвищеної поверхневої активності. Для збільшення стабільності суспензій та підвищення їхньої агрегативної стійкості, що має ключове значення при використанні в *in situ* технологіях, застосовують широкий спектр речовин-стабілізаторів. Ці речовини можна поділити на такі основні групи: ПАР; природні чи синтетичні макромолекули або поліелектроліти; регулятори в'язкості дисперсійного середовища; емульгатори [328, 378].

Слід зазначити, що ефективна стабілізація наночастинок нуль-валентного заліза досягається значно важче, ніж стабілізація дисперсій оксидів інших металів або наночастинок благородних металів (Au і Ag), внаслідок їхньої високої поверхневої активності та сильної міжчастинкової взаємодії (за рахунок сил Ван-дер-Ваальса і магнітних взаємодій) [378].

Стабілізація частинок може здійснюватися двома шляхами: при додаванні реагенту в реакційну суміш перед стадією формування наночастинок чи на цій стадії, а також коли реагенти-стабілізатори вносяться у дисперсію із сформованих наночастинок. Другий шлях дає можливість забезпечити більш ефективне диспергування агрегатів частинок заліза у діапазоні 50—55 нм, тоді як першим шляхом можна досягти середнього розміру агрегатів лише у діапазоні 80—180 нм. Однак стабілізовані суспензії, одержані в останньому випадку, є більш стійкими до подальшої реакції частинок [378].

Іншим підходом до вирішення проблеми стабілізації нанодисперсних порошків є їх нанесення на тверді матриці, що дає можливість не тільки збільшити їх колоїдну стабільність і стабільність

по відношенню до окиснення, а й розширити сфери їх застосування в разі використання у традиційно оформлених сорбційних технологіях, у тому числі у гранульованому вигляді. Як тверді носії успішно вивчено широкий спектр природних і синтетичних речовин: активоване вугілля [226, 262], аморфні кремнеземи [267, 316], подвійні гідроксиди [369], карбонізований грибоквий матеріал [128], графен і композити на його основі [229, 319] та інші матеріали [334, 382, 384].

Одними з матеріалів, які найбільш широко використовують для цього, є шаруваті силікати, що мають вихідні досить високі сорбційні характеристики щодо іонів важких металів і радіонуклідів. Модифікування поверхні порошками нНВЗ дає змогу істотно збільшити їхню сорбційну здатність [128]. Представники практично всіх основних класів глинистих мінералів успішно вивчено як матриці для наночастинок: каолінит [147, 340], монтморилоніт [85, 288], іліт [182] та сепіоліт [64, 142, 260].

6.2. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ТЕРМІЧНО МОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ

Вивчення особливостей процесів модифікування шаруватих силікатів сполуками та наночастинками заліза доцільно починати з дослідження сорбційної активності залізовмісних центрів на поверхні самих мінералів. Їхня можлива роль у сорбції ВМ і РН глинистими мінералами найбільше проявляється при розгляді хімії поверхні термічно оброблених і модифікованих солями заліза силікатів.

Як об'єкти дослідження використовували очищені зразки глинистих мінералів: каолінит Глуховецького родовища зі структурним пакетом типу 1 : 1 та монтморилоніт Черкаського родовища зі структурним пакетом 2 : 1. Термічну обробку глинистих мінералів проводили при 400, 600 та 900 °С впродовж 1 год. Поверхню зразків модифікували солями заліза при їх змішуванні з 1 М розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ у співвідношенні 1 : 5. Для отримання модифікуючих залізовмісних шарів з підвищеною адгезійною здатністю до реакційної суміші додавали водорозчинний Na_2SiO_3 при співвідношенні Si : Fe 0,3—0,5 з подальшим висушуванням і термічною обробкою при 120—250 °С упродовж декількох годин.

Вихідні розчини іонів U(VI) та Co(II) готували із солей $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ і $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Іонну силу (0,01 М) розчинів визначали за допомогою NaCl.

За даними рентгенофазового аналізу, досліджувані зразки є мономінеральними каолінітом і монтморилонітом. Після термічної обробки при 600 °С октаедрична алюмоокиснева сітка у структурних пакетах цих мінералів руйнується, і дифрактограми свідчать про їх перехід у практично рентгеноаморфний стан.

Проведений порівняльний аналіз ізотерм сорбції азоту вихідних і термооброблених при 600 °С шаруватих силікатів показує різні типи властивих їм ізотерм сорбції, які не змінюються при термообробці і за класифікацією БЕТ належать: для каолініту до II типу, для монтморилоніту — до IV типу з петлею гістерезису, що вказує на мезопорувату структуру. Крім того, модифікування термообробкою при зазначеній температурі глинистих мінералів з відмінним структурним пакетом по-різному збільшує об'єм адсорбованого азоту: для каолініту в 3,1 раза, для монтморилоніту — в 1,4, що засвідчує різні процеси формування вторинної поруватості для термооброблених зразків. Це підтверджується збільшенням при термообробці глинистих мінералів параметрів поруватості структури V та r (табл. 6.1), які менші для монтморилоніту, ніж для каолініту; зростанням кількості мезопор для каолініту, широким розподілом пор за радіусами в діапазоні 2,0—30,0 нм і незначним зменшенням $S_{\text{пт}}$ вихідних шаруватих силікатів.

З ізотерм сорбції іонів Со(II) на зразках монтморилоніту (рис. 6.3) видно, що з підвищенням температури їх термічної обробки спостерігається суттєве зменшення кількості сорбованої речовини, що пов'язане насамперед із втратою структурою цього мінералу здатності до міжшарового набухання і, таким чином, зниженням розміру активної поверхні, яка може брати участь

Таблиця 6.1. Параметри поруватості структури вихідних та термооброблених при 600 °С шаруватих силікатів

Шаруватий силікат	$S_{\text{пт}}$, м ² /г	V , см ³ /г	r , нм	Розподіл пор за радіусами, нм				
				ВЖН $dV(r)$		DFT $dV(r)$		
				r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
Каолініт вихідний термооброблений	13,3	0,03	4,3	2,0	4,9—15,4	2,0	4,5—9,0	13,7
	10,7	0,09	16,6	1,3—2,0	2,0—30,0	2,0	4,5—10,0	13,7
Монтморилоніт вихідний термооброблений	89,2	0,08	1,8	1,4	—	1,9	2,8	—
	75,8	0,11	2,9	2,0	—	2,0	2,4	—

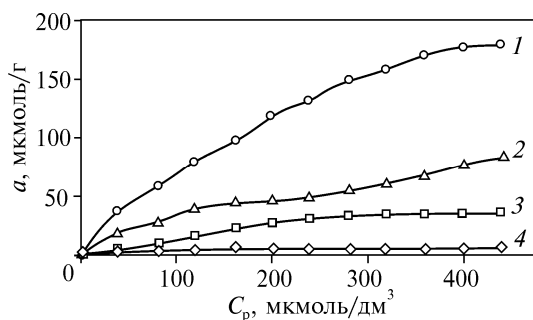


Рис. 6.3. Ізотерми сорбції іонів Co(II) на природному (1) і термічно оброблених при 400 (2), 600 (3), 900 °C (4) зразках монтморилоніту (рН 5)

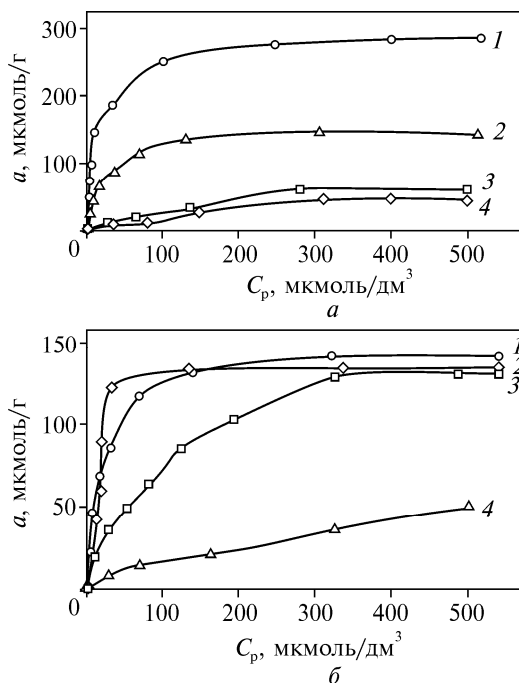
в іонному обміні. Отже, основна частина іонів кобальту зв'язується на бічних гранях частинок термічно обробленого монтморилоніту з утворенням міцних поверхневих комплексів.

Значно складніший перебіг мають сорбційні процеси для сполук урану. Для U(VI) характерна можливість існування у поверхневих водах у вигляді не тільки ураніл-іонів UO_2^{2+} , а також як позитивно заряджених, так і нейтральних або навіть негативно заряджених продуктів гідролізу та взаємодія з розчиненим CO_2 : UO_2OH , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, UO_2CO_3 , $(\text{UO}_2)_2\text{CO}_3(\text{OH})_3$ та ін. [21].

Для U(VI) залежність сорбції від рН на глинистих мінералах носить екстремальний характер з максимумом при нейтральних значеннях рН. Це обумовлено високим ступенем дисоціації Si(Al)OH^- -груп на бічних гранях часток мінералу в нейтральному середовищі та наявністю позитивно заряджених ураніл-іонів як основної форми U(VI) [22]. Для метакаолініту, який є продуктом термічної обробки каолініту і для аморфної структури якого характерна наявність іонів алюмінію переважно у тетраедричній координації за киснем, сорбція ураніл-іонів закономірно знижується з підвищенням температури обробки (рис. 6.4).

Після обробки метакаолініту розчином солей заліза та силікату натрію на поверхні дисперсних частинок мінералу утворюються рентгеноаморфні шари гідроксидів заліза з підвищеною сорбційною здатністю по відношенню до іонів U(VI) . Так, сорбція для модифікованого метакаолініту не тільки більше відповідних значень для термооброблених зразків, а й перевищує такі для вихідного каолініту. При цьому на поверхні модифікованого мінералу можливе утворення комплексів не лише за участю позитивно заряджених іонів уранілу та його гідроксокомплексів, як для немодифікованого метакаолініту [238, 359], а й в разі виникнення поверхневих карбонатних комплексів ($>\text{FeO}$) CO_2UO_3) [126].

Рис. 6.4. Ізотерми сорбції іонів U(VI) при рН 6 на природному (3 (а), 3 (б)) і термічно модифікованих зразках каолініту (а) та монтморилоніту (б): при 600 °С (4 (а), 4 (б)) для залізовмісних зразків (2 (а), 1 (б)), гетиту (1 (а)) та залізовмісного зразка — ФК (2 (б))



Отримані результати слід порівняти з такими для чистого гетиту (рис. 6.4). Значення сорбції на ньому суттєво перевищують такі для модифікованих зразків метакаолініту, що обумовлено утворенням на поверхні менш селективних по відношенню до урану силанольних груп. Аналогічний характер мають ізотерми сорбції іонів урану для термічно модифікованого монтморилоніту, для якого спостерігається зменшення сорбції після термічної обробки порівняно з природними зразками із подальшим її зростанням після модифікування (рис. 6.4).

Таким чином, хімічне модифікування термічно оброблених природних шаруватих силікатів дає можливість забезпечити формування міцних конденсаційно-кристалізаційних дисперсних структур, що мають достатньо високі сорбційні характеристики по відношенню до іонів U(VI).

6.3. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

Вивчення процесів сорбції ВМ і РН дисперсними силікатами, модифікованими нанорозмірними частинками нуль-валентного заліза, проводили з використанням шаруватого силікату з набухаючою структурою (структурний пакет 2:1) — монтмори-

лоніту, та шарувато-стрічкового силікату палигорськіту (обидва мінерали Черкаського родовища, Україна).

Синтез нанорозмірного заліза Fe^0 проводили в атмосфері азоту за такою методикою. До тригорлої колби вносили розчин $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ об'ємом 100 см^3 певної концентрації та при повільному перемішуванні за допомогою перистальтичного насоса подавали відновник NaNH_4 об'ємом 100 см^3 упродовж 1 год. Мольне співвідношення $\text{Fe}^{3+} : \text{NH}_4^-$ становить 1:5,5. Після того як весь об'єм відновника було використано, суміш перемішували ще 1 год. Отримане нанорозмірне залізо відділяли від рідкої фази центрифугуванням, промивали тричі спиртом та висушували під вакуумом при температурі $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Композиційні сорбенти Fe^0 -глинистий мінерал одержували у такий спосіб: наважку глинистого мінералу в Na-формі заливали розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (об'єм 100 см^3) та перемішували упродовж 30 хв на магнітній мішалці. Суспензію (рН 2) кількісно переносили у тригорлу колбу та відновлювали іони Fe^{3+} розчином борогідриду натрію в атмосфері азоту. Отриманий композиційний сорбент відділяли від рідкої фази центрифугуванням і тричі промивали спиртом, осад висушували під вакуумом при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ та подрібнювали до фракції $\leq 0,1 \text{ мм}$.

Оптимальні умови сорбції хрому нанорозмірним залізом та композиційним сорбентом Fe^0 -ММТ визначали дослідженнями впливу часу контакту сорбентів із розчином ($I = 0,01$, $C_{\text{Cr(VI)}} = 1000 \text{ мкмоль/дм}^3$). На рис. 6.5 показано кінетичні криві. Згідно з отриманими залежностями, більша частина хрому сорбується у перші 30 хвилин, а після 1 години контакту сорбція практично залишається незмінною.

Для визначення ефективності вилучення Cr(VI) нуль-валентним залізом досліджено сорбційні властивості зразків заліза різної дисперсності. На рис. 6.6 подано ізотерми сорбції Cr(VI) , отримані при рН 6.

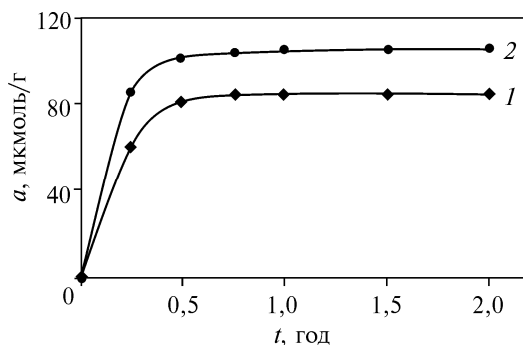
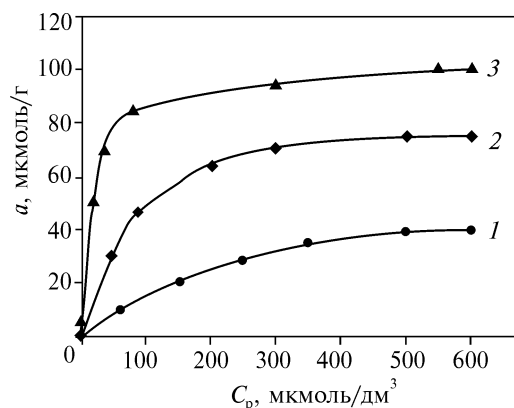


Рис. 6.5. Кінетика сорбції залізовмісними сорбентами: 1 — нанорозмірне Fe^0 ; 2 — Fe^0 -ММТ (0,01:1)

Рис. 6.6. Ізотерми сорбції Cr(VI) залізом Fe⁰ різної дисперсності: 1 — Fe⁰ (≤ 0,1 мм); 2 — Fe⁰-Merck (10 мкм); 3 — синтезоване Fe⁰ (≤ 100 нм)

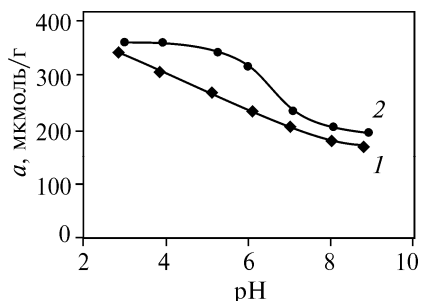


Отримані дані вказують на те, що максимальна сорбція хрому дослідженими зразками нанорозмірного заліза закономірно зростає зі збільшенням дисперсності. Проте, як викладено вище, незважаючи на значну сорбційну здатність нанодисперсного Fe⁰, основним недоліком його практичного застосування є схильність до агрегації часточок через високу реакційну здатність, що призводить до зменшення реакційноздатної поверхні синтезованих сорбентів.

Для підвищення дисперсності нанорозмірного Fe⁰ проведено його синтез у присутності монтморилоніту та вивчено фізико-хімічні особливості його сорбційної здатності по відношенню до аніонів металів.

На рис. 6.7 подано результати впливу рН на сорбцію хрому ($I = 0,01$, $C_{Cr(VI)} = 650$ мкмоль/дм³) залізовмісними матеріалами. З рис. 6.7 випливає, що зі збільшенням лужності середовища сорбційна здатність одержаних матеріалів знижується.

Результати вивчення впливу вмісту нанодисперсного Fe⁰ у сорбенті на сорбцію Cr(VI) ілюструє рис. 6.8. Бачимо, що ефек-



тивність вилучення хрому з водних середовищ силікатними матеріалами, модифікованими нанорозмірним залізом, залежить від складу сорбенту, зокрема масового співвідношення Fe⁰ : монт-

Рис. 6.7. Вплив рН на сорбцію Cr(VI): 1 — нанорозмірне Fe⁰; 2 — Fe⁰-ММТ (0,01 : 1)

морилоніт. При підвищенні вмісту заліза з 0,01 до 0,1 г на 1 г монтморилоніту сорбційна здатність композиційних матеріалів зростає, проте додавання ще більшої кількості заліза призводить до зменшення сорбційних характеристик отриманих зразків.

Досліджено також сорбційну здатність зразків Fe^0 різної дисперсності по відношенню до сполук U(VI) . На рис. 6.9 показано ізотерми сорбції.

На рис. 6.10 подано ізотерми сорбції урану монтморилонітом, модифікованим нанорозмірним залізом при різному масовому співвідношенні Fe^0 : глинистий мінерал.

Цікаво порівняти отримані дані зі сорбційною здатністю композиційних матеріалів на основі палигорськіту, модифікованого нанорозмірним залізом $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^0$ -ПГ (кількість нанесеного заліза відповідає катіонообмінній ємності мінералу — 25 мМ Fe^{3+} на 100 г силікату). На рис. 6.11 показано ізотерми сорбції урану, отримані при рН 6. Для порівняння зображено ізотерму сорбції на природному палигорськіті.

Згідно з отриманими даними композиційний матеріал з нанесеним на поверхню палигорськіту шаром нанодисперсного заліза

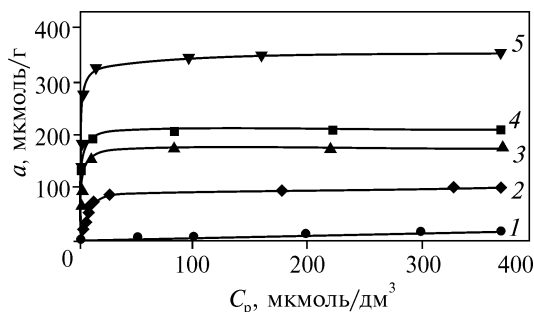


Рис. 6.8. Ізотерми сорбції Cr(VI) композиційними сорбентами з різним вмістом Fe^0 при рН 7: 1 — Na-ММТ; 2 — Fe^0 -ММТ (0,01 : 1); 3 — Fe^0 -ММТ (0,02 : 1); 4 — Fe^0 -ММТ (0,5 : 1); 5 — Fe^0 -ММТ (0,1 : 1)

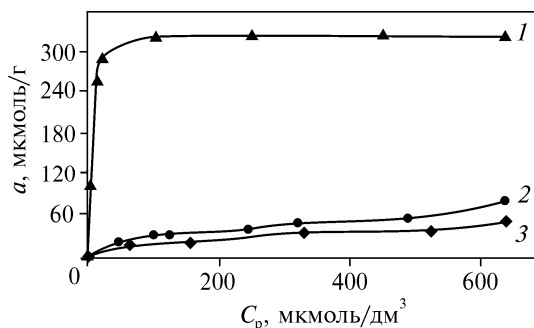


Рис. 6.9. Ізотерми сорбції U(VI) дисперсним Fe^0 при рН = 6,2: 1 — нанорозмірне Fe^0 ; 2, 3 — Fe^0 ($\leq 0,1$ мкм) в атмосфері азоту та на повітрі відповідно

Рис. 6.10. Ізотерми сорбції U(VI) вихідним і модифікованим монтморилонітом при рН = 6,2: 1 – Na-ММТ; 2 – Fe⁰-ММТ (0,5:1); 3 – Fe⁰-ММТ (0,1:1)

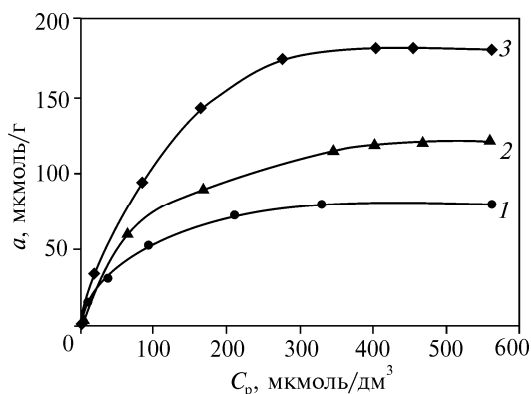
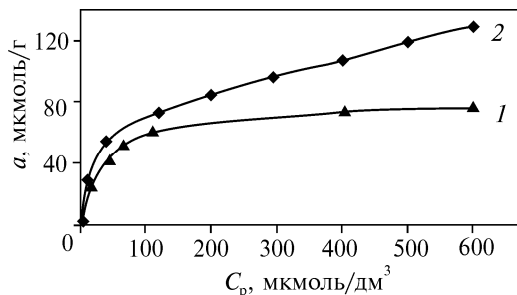


Рис. 6.11. Ізотерми сорбції урану сорбентами на основі палигорськіту: 1 – Са-ПГ; 2 – Fe³/Fe⁰-ПГ



в кількості, що відповідає катіонообмінній ємності мінералу, проявляє вищу сорбційну здатність, ніж природний силікат. Модифікування глинистих мінералів (монтморилоніту, палигорськіту) нанодисперсним Fe⁰ приводить до значного покращення сорбційних властивостей природних силікатів.

Максимальна адсорбція U(VI) композиційним сорбентом на основі монтморилоніту при співвідношенні Fe⁰:ММТ 0,1:1 становить 170 мкмоль/г, що майже у 3 рази перевищує таку для чистого монтморилоніту (див. рис. 6.10). Натомість зразки з більшим вмістом заліза Fe⁰:ММТ 0,5:1, як і для хрому, мають гірші сорбційні властивості, проте є суттєво кращими, ніж чистий мінерал (рис. 6.10). Палигорськіту з нанесеним шаром нанодисперсного заліза (кількість Fe⁰ відповідає катіонообмінній ємності палигорськіту) властиві вищі сорбційні характеристики, ніж природному мінералу (див. рис. 6.11), але нижчі, ніж композиційним сорбентам на основі монтморилоніту. Очевидно, що це обумовлено значно більшою катіонообмінною ємністю монтморилоніту порівняно з палигорськітом (майже у 4 рази) та структурою цих алюмосилікатів.

6.4. СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ЗА ЇХ СУМІСНОЇ НАЯВНОСТІ НА ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

Важливим питанням є вивчення особливостей очищення об'єктів навколишнього середовища від суміші іонів важких металів. Тому дослідження закономірностей видалення основних компонентів стічних вод гальванічних виробництв і гідрометалургійної галузі (іонів Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Cr(VI)) є безумовно актуальним завданням.

Об'єктом дослідження обрано каолінит ($\text{Al}_4\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$) Глуховецького родовища, який серед каолінітів з інших численних родовищ України вирізняється найбільш досконалою кристалічною структурою [10]. Перед сорбційними експериментами каолінит очищали від домішок кварцу, польових шпатів, карбонатів, оксидів алюмінію та заліза багаторазовим відмиванням дистильованою водою. Для одержання композиційних сорбентів Fe^0 : глинистий мінерал з масовим співвідношенням (0,2 : 1) наважку вихідного каолініту заливали розчином $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ необхідної концентрації та перемішували протягом 30 хв на магнітній мішалці. Отриману суспензію (рН 2) кількісно перенесли у тригорлу колбу та відновлювали іони Fe^{3+} розчином борогідриду натрію NaBH_4 . Після цього отриманий композиційний сорбент відділяли від рідкої фази центрифугуванням та тричі промивали спиртом. Одержаний осад висушували під вакуумом при температурі 60 °С та подрібнювали до отримання фракції $\leq 0,2$ мм [53].

Мономінеральність очищених зразків каолініту та фазовий склад композиційних матеріалів контролювали рентгенографічно. Аналіз зразків (рис. 6.12) свідчить про практичну мономінеральність вихідного каолініту (див. криву 1, рефлекси 0,715, 0,358, 0,238 нм), лише з невеликими домішками кварцу (рефлекси 0,426, 0,334 нм). На дифрактограмах модифікованого мінералу (крива 2) з'являються слабкі рефлекси при 0,252 та 0,202 нм, які відповідають кристалічним фазам нуль-валентного заліза ($\alpha\text{-Fe}$), оксиду заліза (FeO), а також у разі менших кількостей гетиту (FeOOH). За даними хімічного аналізу розчину після обробки модифікованих зразків азотною кислотою кількість нанесеного на поверхню заліза становить 0,17 г/г каолініту.

За характером ізотерми сорбції азоту на каолініті (рис. 6.13), згідно з модифікованою класифікацією де Бура [11], належать до II(b) типу ізотерм і є типовими для непористих сорбентів з незначною макропористою складовою.

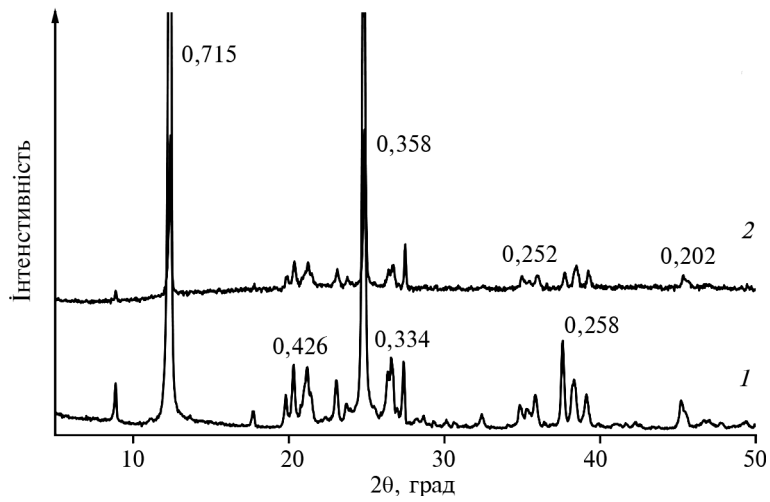


Рис. 6.12. Дифрактограми вихідного (1) та модифікованого каолініту (2)

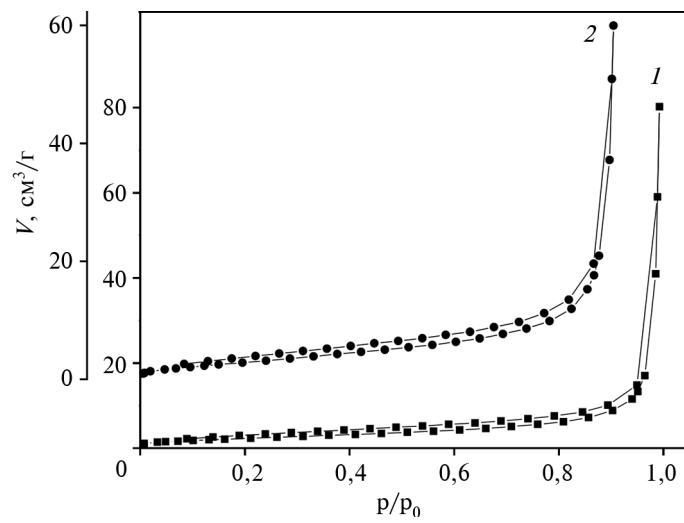


Рис. 6.13. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного (1) та модифікованого каолініту (2)

Вузька гістерезисна петля типу Н3 на ізотермах є результатом капілярної конденсації у структурних агрегатах каолініту між плоскими слабозв'язаними між собою елементарними пакетами

Таблиця 6.2. Характеристики пористої структури вихідного та модифікованого каолінітів

Зразок	$S_{\text{шт}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	Розподіл пор за розміром, нм	
				DFT $dV(r)$	
				r_1	r_2
К	8,98	0,124	0,0027	2,36	4,9—8,6
К—Fe ⁰	11,72	0,093	0,0029	2,5	2,6—3,5

мінералу. Обраховані характеристики пористої структури зразків наведено у табл. 6.2. Нанесення на поверхню частинок нанодисперсного заліза суттєво не змінює ці величини.

Ізотерми сорбції іонів важких металів на вихідних та модифікованих зразках показано на рис. 6.14. На каолінітовій поверхні сорбція може відбуватися на активних центрах двох типів: дитригональ-

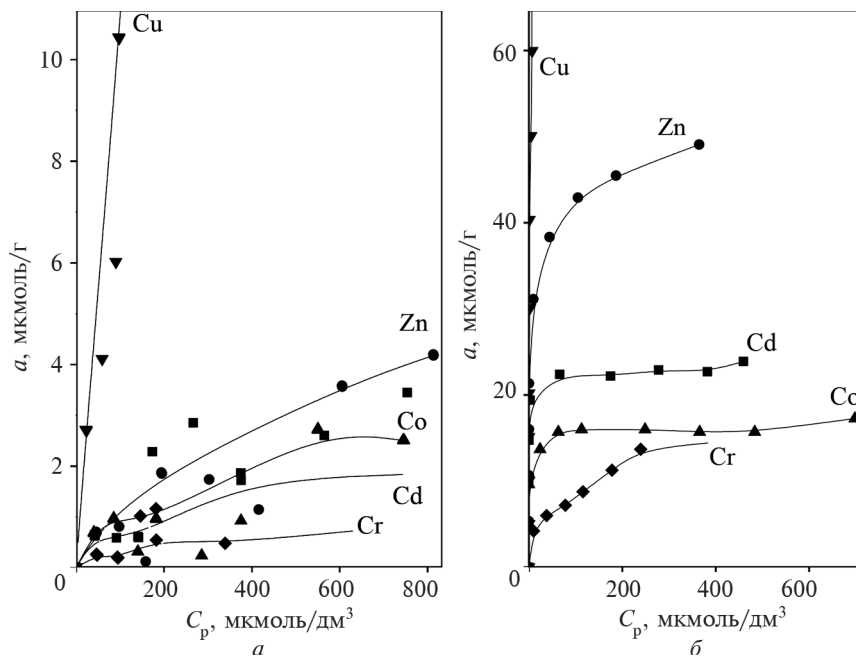


Рис. 6.14. Ізотерми сорбції іонів важких металів на вихідному (а) та модифікованому каолініті (б)

них силікоксанових лунках на базальних поверхнях каолінітових частинок і гідроксильних групах по розірваних зв'язках у тетраедричній (Si—O—Si) та октаедричній (Al—O—Al) сітках на бічних гранях частинок.

Однак для вихідного глуховецького каолініту внаслідок його досконалої будови і відсутності гетеровалентних ізоморфних заміщень у структурі мінералу заряд структурних пакетів близький до нуля, і тому сорбція при малих концентраціях іонів важких металів у розчині відбувається переважно на гідроксильних групах, розташованих на бічних гранях частинок. Такі сорбційні центри на бічних гранях залежно від рН середовища можуть мати склад $\equiv \text{Si}-\text{OH}$ та $\equiv \text{Si}-\text{O}^-$ по розірваних тетраедричних сітках мінералу і $= \text{Al}-\text{OH}_2^+$; $= \text{Al}-\text{OH}$ та $= \text{Al}-\text{OH}^-$ — по розірваних октаедричних сітках мінералу. За здатністю сорбуватись на каолініті іони важких металів утворюють ряд $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd} > \text{Cr}$, який відповідає ряду Ірвінга—Вільямса стабільності відповідних комплексів у розчинах, що вказує на утворення на поверхні за участі іонів важких металів міцних внутрішньосферних поверхневих комплексів [208].

Отримані результати для модифікованих зразків засвідчують, що сорбція всіх іонів ВМ при рН 6 на них у декілька разів перевищує таку для вихідного каолініту. Результати обрахунків ізотерм сорбції згідно з рівнянням Фрейндліха наведено у табл. 6.3.

Внаслідок значної неоднорідності сорбційних центрів на поверхні каолініту не вдалося застосувати рівняння Ленгмюра, що широко використовується для опису процесів сорбції.

Таблиця 6.3. Коефіцієнти рівнянь Фрейндліха для ізотерм сорбції іонів важких металів вихідним і модифікованим каолінітом

Зразок	Метал	За Фрейндліхом			a_{max} , мкмоль/г
		$1/n$	K_f	R^2	
К	Cu(II)	0,754	0,233	0,998	17,1
	Zn(II)	0,776	0,028	0,996	2,28
	Co(II)	0,824	0,027	0,999	1,55
	Cd(II)	0,908	0,016	0,942	1,25
	Cr(VI)	0,599	0,014	0,909	0,42
К—Fe ⁰	Cu(II)	0,226	22,118	0,937	80,27
	Zn(II)	0,295	18,883	0,946	47,7
	Co(II)	0,130	9,691	0,977	15,8
	Cd(II)	0,124	14,612	0,986	22,7
	Cr(VI)	0,263	2,295	0,992	13,8

На основі ізотерм сорбції визначено усереднені значення питомої сорбції на одиницю активної поверхні мінералу за вмісту іонів важких металів у вихідних розчинах 300 мкмоль/дм³. Вони становлять від 0,42 до 17,1 мкмоль/г для іонів від Cr(VI) до Cu(II) (див. табл. 6.3). Аналогічні значення для модифікованих зразків є помітно більшими і становлять від 13,8 до 80,27 мкмоль/г для іонів від Cr(VI) до Cu(II).

Вплив рН водного середовища на ступінь очищення вод від іонів важких металів каолінітом ілюструє рис. 6.15. Відповідні криві мають типовий S-подібний вигляд, характерний для залежності сорбції іонів металів від рН на гідроксидних поверхнях.

Таким чином, композиційні сорбенти на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза та дисперсного силікату каолініту є ефективними сорбуючими матеріалами для очищення забруднених вод від токсичних іонів важких металів, які входять до складу відходів гальванічних виробництв, а також підприємств гідрометалургійної галузі. Їхньою перевагою порівняно із залізовмісними сорбентами

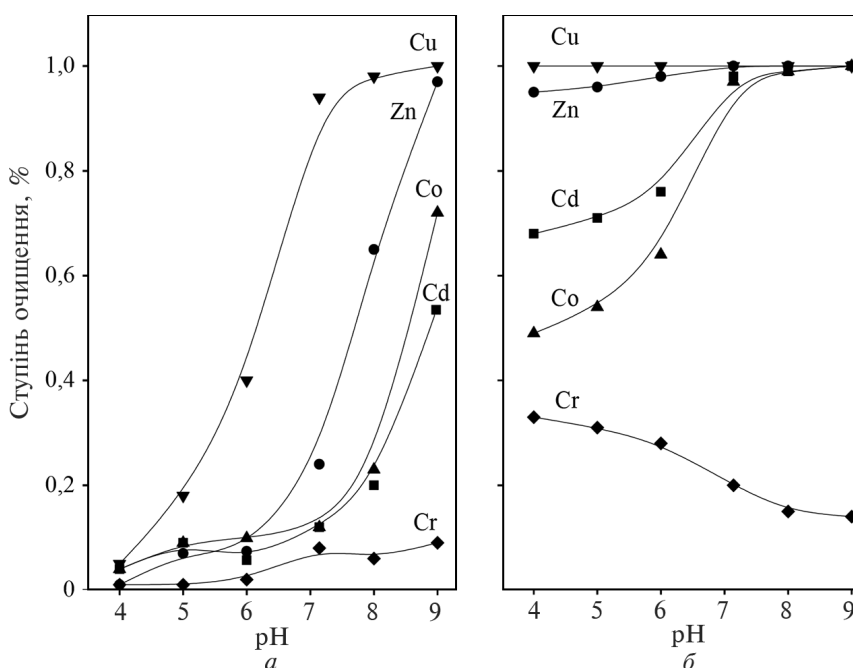
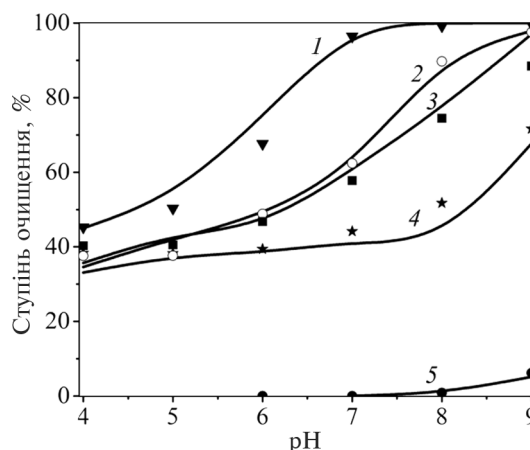


Рис. 6.15. Залежність ступеня очищення вод від рН на вихідному (а) та модифікованому каолініті (б)

Рис. 6.16. Залежність сорбції іонів важких металів від рН розчину на вихідному монтморилоніті: 1 — Cu; 2 — Zn; 3 — Co; 4 — Cd; 5 — Cr(VI). Точки — експериментальні дані, криві — розрахункові дані із застосуванням моделі DDLM



на основі інших глинистих мінералів (бентоніту, палигорськиту) [334, 384] поряд з надійною стабілізацією активних наночастинок нуль-валентного заліза та дешевизною кінцевого продукту є легкість відділення твердої фази від розчину внаслідок меншої дисперсності каолініту.

Наступним кроком у дослідженні особливостей процесів сорбції іонів Cu(II), Cd(II), Co(II), Zn(II) та Cr(VI) композиційними сорбентами на основі нанорозмірного заліза є використання високоактивного дисперсного мінералу монтморилоніту як неорганічної матриці.

Композиційний сорбент одержували шляхом нанесення наночастинок нуль-валентного заліза на момент їх утворення на поверхню дисперсного глинистого мінералу монтморилоніту (Черкаське родовище, Україна).

Криві залежності сорбції від рН мають характерний для процесів сорбції іонів важких металів на неорганічних сорбентах вигляд з різким збільшенням відповідних значень у лужному середовищі (рис. 6.16).

Для кількісного опису процесу сорбції застосовано моделі поверхневого комплексоутворення [208, 317]. Необхідно, однак, підкреслити, що на відміну від кількісного опису процесів сорбції на поверхні чистих оксидних сорбентів (кремнезем, оксиди та гідроксиди заліза, мангану та ін.), яка є відносно однорідною, на поверхні глинистих мінералів спостерігаються щонайменше два принципово різні за своєю природою типи активних центрів, що, безумовно, ускладнює математичний опис сорбційних про-

цесів. Ці центри локалізовані на базальних поверхнях частинок з утворенням на них зовнішньосферних комплексів і на їхніх бічних гранях з утворенням на них внутрішньосферних комплексів.

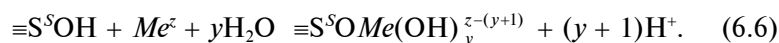
У межах низьких значень рН поверхневі ОН-групи є повністю протонованими і не можуть брати участь у процесах сорбції, тому зв'язування іонів важких металів здійснюється за рахунок утворення зовнішньосферних комплексів на базальних поверхнях частинок. З підвищенням рН (до 6—7 і більше) відбувається поступове депротонування гідроксильних груп на бічних гранях частинок з формуванням монодентатних внутрішньосферних комплексів $\equiv\text{SOCd}^+$, $\equiv\text{SOZn}^+$, $\equiv\text{SOCo}^+$, $\equiv\text{SOCu}^+$, вміст яких зростає зі збільшенням рН розчину [208].

Для кількісного опису залежності сорбції іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та CrO_4^{2-} на вихідному монтморилоніті було обрано модель дифузного подвійного шару [92, 212]. Для моделювання системи використано програмне забезпечення Visual MINTEQ 3.0. Основні параметри моделі наведено у табл. 6.4.

Таблиця 6.4. Параметри моделювання та властивості поверхні зразків

Комплекс	ММТ	Fe ⁰ -ММТ
	lgK [*]	lgK [*]
$\equiv\text{ScrO}_4^-$	9,5	10,85
$\equiv\text{SHCrO}_4$	13,4	3,9
$\equiv\text{SOH}_2^+$	7,17	7,29
$\equiv\text{SO}^-$	-11,18	-8,93
$\equiv\text{SOZn}^+$	-0,96	-0,67
$\equiv\text{SOCd}^+$	-2,73	-2,14
$\equiv\text{SOCo}^+$	-2,52	-0,46
$\equiv\text{SOCu}^+$	0,25	4,01
$\equiv\text{X}_2\text{Zn}$	0,01	0,65
$\equiv\text{X}_2\text{Cd}$	0,01	0,11
$\equiv\text{X}_2\text{Co}$	0,03	0,3
$\equiv\text{X}_2\text{Cu}$	0,2	3,87
Властивості адсорбенту		
$S_{\text{пит}}$, м ² /г	89	24
Концентрація твердої фази, г/дм ³	2	2
$C(\equiv\text{SOH})$, ммоль/дм ³	0,232	0,55
$C(\equiv\text{X}^-)$, ммоль/дм ³	0,46	1,89

Утворення внутрішньосферних поверхневих комплексів на бічних гранях можна описати з використанням такої реакції [293]:



Для неелектростатичної моделі константу поверхневого комплексоутворення можна записати таким чином:

$${}^S K_y = \frac{[\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}]}{[\equiv S^S OH]} \cdot \frac{f_{\equiv S^S OMe(OH)_y^{z-(y+1)}} \{H\}^{(y+1)}}{f_{\equiv S^S OH} \{Me^z\}}. \quad (6.7)$$

Спрощено подібні комплекси позначено у табл. 6.4 як $\equiv S OMe$. Для урахування кулонівських взаємодій до рівняння (6.7) має бути включено член $(\exp(-F\Phi/RT))$ (F — стала Фарадея; Φ — електричний потенціал на поверхні частинок; R — газова стала; T — температура, К).

Сорбційні центри на базальних поверхнях частинок, обумовлені наявністю у структурі нестехіометричних ізоморфних заміщень, локалізуються біля дитригональних лунок на поверхні та зв'язують іони важких металів за рахунок утворення зовнішньосферних поверхневих комплексів. Рівняння для коефіцієнта селективності у бііонній системі, коли один з катіонів B присутній у слідових кількостях, можна записати так [293]:

$${}^B K_c = (z_B)^{z_A} \cdot ({}^B R_{CE})^{z_A} \cdot \frac{1}{(CEC)^{z_A}} \cdot \frac{(\gamma_A)^{z_B}}{(\gamma_B)^{z_A}} \cdot (A)^{z_B}. \quad (6.8)$$

У міжшаровому просторі глинистих мінералів іони важких металів можуть зв'язуватися в результаті одночасної взаємодії з двома протилежними структурними сітками алюмосилікатних пакетів. Спрощено такі зовнішньосферні комплекси позначено у табл. 6.4, як $\equiv X_2 Me$.

Водночас при розгляді механізму процесів сорбції не можна виключити для малорозчинних сполук Cu та Co , за їх підвищеного вмісту в розчині, можливого осадження на поверхні. Однак його відокремлення від суто сорбційного механізму на цей час не уявляється можливим [233, 262].

За селективністю досліджені катіони металів можна розмістити у такий ряд: $Cu > Zn > Co > Cd$, що деякою мірою відповідає ряду Ірвінга—Вільямса [208].

Для зразків композиційного сорбенту на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза (Fe^0 -ММТ) характер залежності ступеня вилучення іонів важких металів від рН розчину є дещо ін-

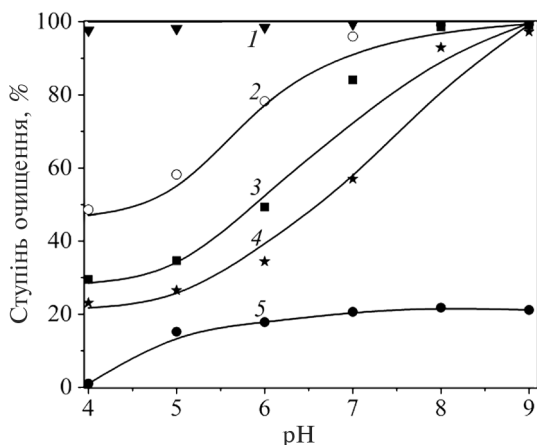


Рис. 6.17. Залежність сорбції іонів важких металів від рН розчину для зразка Fe^0 -ММТ: 1 — Cu; 2 — Zn; 3 — Co; 4 — Cd; 5 — Cr(VI). Точки — експериментальні дані, криві — розрахункові дані із застосуванням моделі DDLM

шим (рис. 6.17). Порівняно з монтморилонітом спостерігається вищий ступінь вилучення іонів хрому в усьому діапазоні рН, що пов'язано зі зсувом точки нульового заряду поверхні гідроксидів заліза у бік підвищених значень рН. У цілому для зразків Fe^0 -ММТ ряд селективності має аналогічний вигляд, як у випадку для чистого монтморилоніту: $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Cd}$, що також відповідає ряду Ірвінга—Вільямса [208].

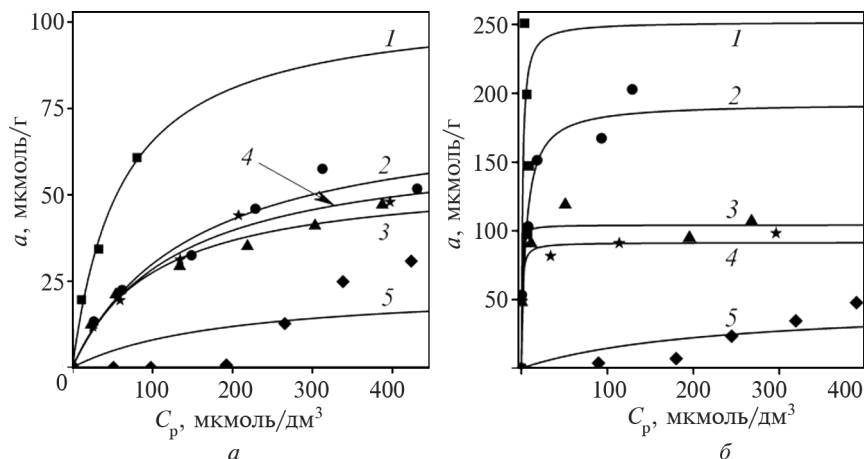


Рис. 6.18. Ізотерми сорбції суміші Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} та CrO_4^{2-} при рН 6 на монтморилоніті (а) та композиційному сорбенті Fe^0 -ММТ (б): 1 — Cu; 2 — Zn; 3 — Co; 4 — Cd; 5 — Cr(VI). Точки — експериментальні дані, криві — розрахункові дані із застосуванням моделі Ленгмюра

Отримані ізотерми сорбції іонів важких металів із їх суміші монтморилонітом та композиційним сорбентом Fe⁰-ММТ показано на рис. 6.18. Значення сорбції для композиційного сорбенту перевищують такі для монтморилоніту в 2—4 рази.

Для аналізу ізотерм сорбції були застосовані рівняння Ленгмюра і Фрейндліха. Достатньо високі значення коефіцієнта кореляції R² вказують на те, що ізотерми сорбції добре описуються обома рівняннями (табл. 6.5).

Для композиційного сорбенту порівняно з монтморилонітом характерні значно більші значення констант K_L та a_∞, що обумовлюється підвищеною реакційною здатністю поверхневих ОН-груп нанорозмірного заліза та більшою питомою концентрацією здатних до реакцій поверхневого комплексоутворення таких груп.

Отже, показано, що модель поверхневого комплексоутворення — модель дифузного подвійного шару (DDLМ) — достатньо добре описує процеси сорбції іонів важких металів із їх суміші на монтморилоніті та композиційному сорбенті на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза. Композиційний сорбент має достатньо високі сорбційні характеристики, його можна застосовувати для очищення багатоконпонентних стічних вод гальванічних виробництв і гідрометалургійних підприємств.

Доцільно розглянути з позицій ефективності застосування як компонент композиційного сорбенту для видалення з вод ВМ і представника шарувато-ланцюжкових силікатів — палигорськіт. Нами обрано мінерал Черкаського родовища з катіонною обмін-

Таблиця 6.5. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для ізотерм сорбції

Метал	Зразок	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
		a _∞ , мкмоль/г	K _L , дм ³ /мкмоль	R ²	K _F , дм ³ /мкмоль	n	R ²
Cd	ММТ	65,5	0,007	0,983	3,1	2,1	0,958
	Fe ⁰ -ММТ	91,5	1,174	0,977	51,5	8,5	0,995
Co	ММТ	55,5	0,009	0,978	3,3	2,3	0,996
	Fe ⁰ -ММТ	104,3	2,558	0,946	67,1	10,9	0,882
Cr	ММТ	23,3	0,005	0,499	5,3E-05	0,4	0,936
	Fe ⁰ -ММТ	47,2	0,004	0,640	6,6E-04	0,5	0,979
Cu	ММТ	105,5	0,016	0,988	4,4	1,7	0,999
	Fe ⁰ -ММТ	252,3	0,721	0,350	115,4	5,2	0,444
Zn	ММТ	75,3	0,006	0,960	3,1	2,1	0,947
	Fe ⁰ -ММТ	192,8	0,187	0,900	72,1	4,9	0,965

ною ємністю 0,25 ммоль/г. Очищення палигорськіту від грубо-дисперсних мінеральних домішок — кварцу, карбонатів, польових шпатів та інших, проводили методом седиментації з водно-глиняної суспензії та подальшого центрифугування. Отриманий мінерал висушували при 105 °С, подрібнювали, для модифікування використовували фракцію < 0,1 мм.

За даними рентгенофазового аналізу (рис. 6.19), зразки вихідного палигорськіту після очищення є практично мономінеральними (див. криву 1, рефлекси 1,046, 0,639, 0,537, 0,447, 0,255 нм), лише з незначними домішками кварцу (рефлекси 0,426, 0,334 нм).

На дифрактограмах зразків з нанесеним нанорозмірним НВЗ (див. криву 2) крім рефлексів палигорськіту фіксуються також слабкі рефлекси при 0,252 та 202 нм, що відповідають кристалічній фазі α -заліза.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту на вихідному та модифікованому палигорськіті (рис. 6.20) засвідчують їх належність до II типу ізотерм за класифікацією IUPAC [276] з гістерезисною петлею типу Н3, що обумовлено мезопоруватою структурою цього сорбенту.

Початкові ділянки ізотерм належать до моношарової-мультишарової адсорбції азоту, тоді як за високих значень відносного тиску p/p_0 має місце конденсація парів азоту в пласко-пара-

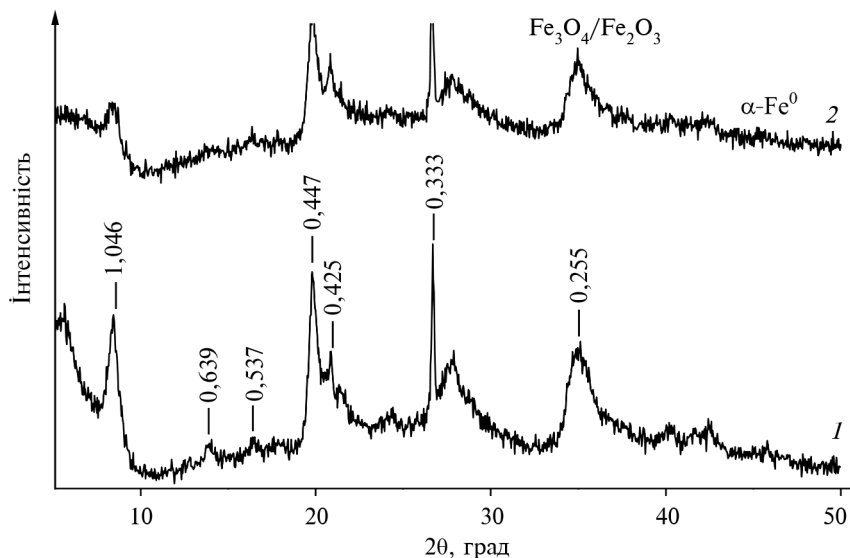
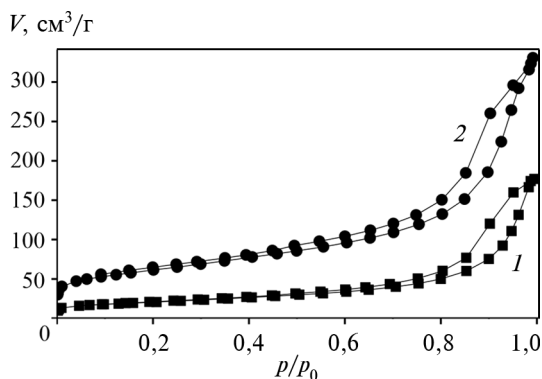


Рис. 6.19. Дифрактограми вихідного (1) та модифікованого палигорськіту (2)

Рис. 6.20. Ізотерми адсорбції та десорбції азоту на зразках вихідного (1) та модифікованого палигорськиту (2)



лельних порах між продовгуватими агрегатами з шарувато-стрічкових частинок палигорськиту [146]. Розрахункові характеристики пористої структури зразків наведено у табл. 6.6.

Результати експериментів стосовно сорбції важких металів подано на рис. 6.21. Палигорськіт можна віднести до другого типу специфічних адсорбентів, що характеризуються наявністю на поверхні протолітичних функціональних груп (гідроксильні групи—кислотні центри Бренстеда), а також обмінних катіонів [57].

Як бачимо на рис. 6.21, а, іони важких металів суттєво відрізняються за величинами сорбції на поверхні вихідного мінералу, від достатньо значних для іонів Cu(II) до близьких до нуля — для іонів Cr(VI). При цьому сорбційні центри $\equiv S-OH$ на поверхні частинок палигорськиту утворюють міцні внутрішньосферні комплекси з іонами важких металів, які відповідають ряду Ірвінга—Вільямса стабільності відповідних комплексів у розчинах: $Cu > Zn > Co > Cd > Cr$ [208].

Таблиця 6.6. Характеристика пористої структури вихідного та модифікованого палигорськиту

Зразок	$S_{\text{птг}}$, м ² /г	V_{Σ} , см ³ /г	V_{μ} , см ³ /г	$V_{\mu\%}$, %	Розподіл пор за розміром, нм				
					ВЖН $dV(r)$		DFT $dV(r)$		
					r_1	r_2	r_1	r_2	r_3
ПГ	213	0,5129	0,0845	16,56	1,90	6,258	2,543	6,733	8,640
ПГ-Fe ⁰	72	0,2742	0,0021	0,76	8,89	—	6,73	8,64	9,95

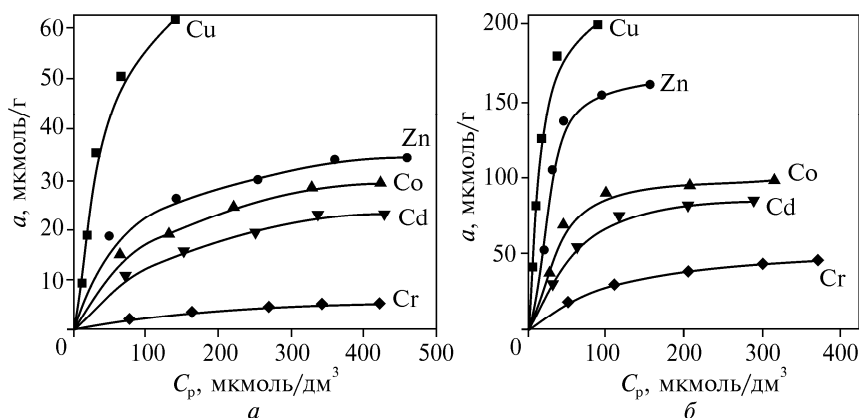


Рис. 6.21. Ізотерми сорбції ВМ на вихідному (а) та модифікованому палигорськіті (б)

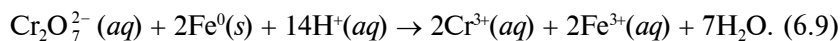
Значення сорбції іонів ВМ стабілізованими нанодисперсними порошками НВЗ у декілька разів перевищують такі для палигорськіті (рис. 6.21, б). При цьому особливо важливим є суттєве зростання сорбції, що спостерігається для іонів Cr(VI), які є одними з найнебезпечніших серед важких металів через токсичну дію на організм людини.

У цьому випадку треба відзначити важливу роль синергетичної дії сорбційних та відновлювальних властивостей нанопорошків НВЗ. Частинки нано-НВЗ мають так звану структуру core-shell, що характеризується наявністю на поверхні сфероподібних НВЗ частинок тонкої гідроксидної плівки змінного складу FeOOH, яка захищає внутрішню складову від окиснення. Перенесення електрона від внутрішнього ядра наночастинок на їхню поверхню здійснюється через захисну плівку відповідно до реакції [217, 384]

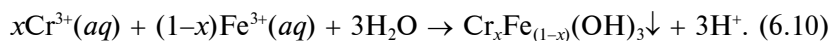


Cr(VI) міститься у стічних водах у вигляді іонів CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 , HCr_2O_7^- або $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ залежно від рН середовища і загальної концентрації Cr(VI) [88]. При низьких значеннях рН Cr(VI) наявний у вигляді іонів HCrO_4^- , тоді як за підвищенням рН у водах преваюють іони CrO_4^{2-} і $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Стандартний потенціал хрому набагато більший за додатне значення (+1,36 В), ніж такий для заліза

(–0,441 В), тому залізо відновлює хром до тривалентного стану відповідно до низки реакцій, які у спрощеному вигляді можна записати так:



Надалі іони Cr(III) можуть реагувати з іонами $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$ біля поверхні наночастинок НВЗ з утворенням малорозчинних осадів змінного складу $\text{Cr}_x\text{Fe}_{(1-x)}(\text{OH})_3$:



На підставі отриманих результатів з адсорбції ВМ були обрховані коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха (табл. 6.7).

Із експериментів з визначення залежності сорбції іонів ВМ від рН (рис. 6.22) бачимо, що відповідні криві мають типовий для сорбції на гідроксидних поверхнях S-подібний вигляд з різким підйомом сорбції при підвищенні рН. Це пов'язане з утворенням у лужному середовищі гідратованих форм ВМ, що краще сорбуються на протолітичних функціональних групах поверхні [310].

Таким чином, композиційні сорбенти на основі нанодисперсного НВЗ і палигорськіту можна успішно використовувати для

Таблиця 6.7. Коефіцієнти рівнянь Ленгмюра і Фрейндліха для ізотерм сорбції іонів важких металів вихідним та модифікованим палигорськітом

Зразок	Метал	За Ленгмюром			За Фрейндліхом		
		a_{∞} , мкмоль/г	K_L , дм ³ /г	R^2	$1/n$	K_F	R^2
ПГ	Cu(II)	65,3	0,04	0,963	0,21	18,3	0,866
	Zn(II)	38,1	0,02	0,972	0,27	6,74	0,983
	Co(II)	34,8	0,02	0,981	0,32	4,15	0,954
	Cd(II)	29,7	0,08	0,972	0,38	2,49	0,908
	Cr(VI)	8,1	0,005	0,977	0,49	0,29	0,946
ПГ-Fe ⁰	Cu(II)	231,9	0,08	0,983	0,24	68,1	0,908
	Zn(II)	185,6	0,05	0,930	0,22	54,9	0,845
	Co(II)	113,0	0,03	0,992	0,26	24,5	0,961
	Cd(II)	94,3	0,03	0,996	0,44	11,3	0,942
	Cr(VI)	58,8	0,01	0,998	0,31	7,07	0,986

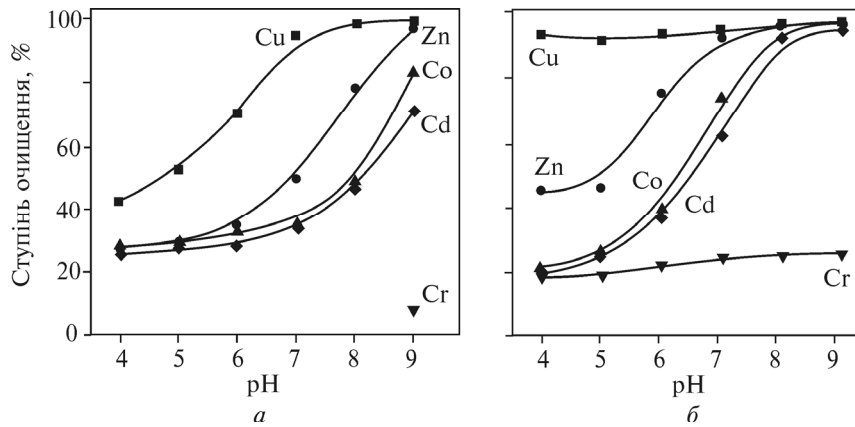


Рис. 6.22. Залежність ступеня очищення вод від іонів важких металів від рН на вихідному (а) та модифікованому палигорськіті (б)

очищення складних стічних вод, що містять суміш токсичних ВМ: іонів Cu(II), Cd(II), Zn(II), Co(II) та Cr(VI).

6.5. СОРБЦІЯ УРАНУ(VI) НА ОРГАНОФІЛІЗОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ

Важливим питанням є розгляд можливості підвищення дисперсності частинок нанорозмірного заліза за допомогою регулювання гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні шаруватих силікатів, що слугують матрицею при одержанні композиційного сорбенту. Для регулювання гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні доцільно використовувати катіонні ПАР, які застосовуються при одержанні органомодифікованих глин.

Об'єктом дослідження взято попередньо очищений седиментаційним методом від домішок кварцу монтморилоніт Черкаського родовища (Україна) з катіонною обмінною ємністю 1,0 ммоль/г. Для подальших експериментів використовували Na-форму мінералу, яку отримували триразовою обробкою 1 М розчином NaCl очищених природних зразків з подальшим багаторазовим відмиванням.

Органомодифіковані зразки монтморилоніту (ОММТ) отримували з використанням катіонної ПАР — гексадецилтриметиламоній броміду при співвідношенні модифікатора ГДТМА до КОЕ мінералу 1 : 1.

Монтморилоніт і органоментморилоніт з нанесеним на поверхню нанорозмірним залізом (FeMMT і FeOMMT) отримували відновленням солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ борогідридом натрію з водних дисперсій мінералів. Масове співвідношення Fe^0 до вихідного мінералу в отриманих зразках становить 0,25 : 1. За аналогічною методикою синтезували чисте нуль-валентне нанодисперсне залізо (ННЗ), яке використовували у порівняльних експериментах.

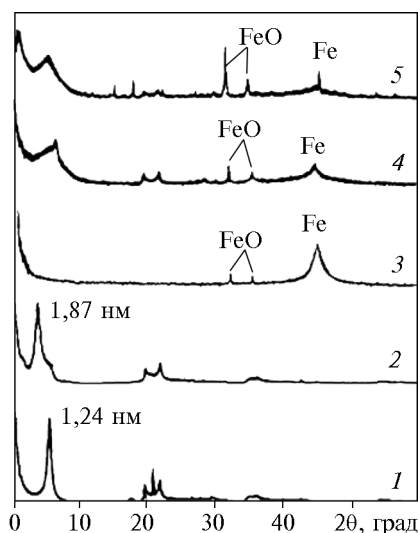
На дифрактограмі вихідного монтморилоніту (рис. 6.23, крива 1) спостерігається чіткий базальний рефлекс 1,24 нм, що властиво для цього мінералу в повітряно-сухому стані.

При модифікуванні зразків з використанням катіонної ПАР відбувається заміщення обмінних катіонів на поверхні мінералу. Про це свідчить збільшення до 1,87 нм значення базального рефлексу на дифрактограмі органофілізованого монтморилоніту (рис. 6.23, крива 2) внаслідок розсування структурних пакетів мінералу при заміщенні обмінних катіонів у його міжшаровому просторі на великі молекули ГДТМА.

На дифрактограмах зразків ММТ і ОММТ після нанесення на їхню поверхню шару нанорозмірного заліза (рис. 6.23, криві 3, 4) фіксуються рефлекси при $44,9^\circ$ і $35,8^\circ$, що вказує на наявність у складі композиційного сорбенту кристалічних фаз нуль-валентного заліза $\alpha\text{-Fe}$, оксиду заліза (FeO), а також, при менших значеннях 2θ , гетиту (FeOОН) [102].

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать про суттєву відмінність у дисперсній структурі отриманих зразків. Розмір частинок заліза, одержаних із чистих розчинів солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і з розчинів, які містять також дисперсні частинки монтморилоніту чи органоментморилоніту, лежить у діапазоні від десятків до декількох сотень нанометрів (рис. 6.24).

Рис. 6.23. Дифрактограми зразків: 1 – ММТ; 2 – ОММТ; 3 – Fe; 4 – FeMMT; 5 – FeOMMT



Частинки заліза у зразках, одержаних із чистих розчинів, утворюють з первинних наночастинок сферичні агрегати діаметром 20—100 нм, поєднані у безперервну просторову сітку (рис. 6.24, *a*). У зразках з ММТ чи ОММТ частина нанодисперсного заліза також утворює ланцюжки, зв'язані з поверхнею мінералів. Проте значна частина заліза фіксується на поверхні глинистих частинок у вигляді окремих агрегатів меншого розміру (рис. 6.24, *б*).

У водному середовищі іони U(VI) утворюють широкий спектр різноманітних за природою комплексів залежно від рН середовища. Панівною формою U(VI) у розчинах при значеннях рН, близьких до нейтральних, та при контакті з повітрям (умови, що відповідають поверхневим водам) є ураніл-іон UO_2^{2+} і його гідросокомплекси UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, $(\text{UO}_2)_4(\text{OH})_7^+$ та інші. З ізотерм сорбції іонів U(VI) на залізовмісних сорбентах при рН 7 видно, що модифікований наночастинами заліза монтморилоніт має значно вищі сорбційні характеристики, ніж вихідний мінерал і навіть нанодисперсне залізо (рис. 6.25).

Таке співвідношення ефективності для цих зразків зберігається у досить широкому діапазоні значень рН водного середовища (рис. 6.26). Для залізовмісних зразків Fe^0 , FeММТ і FeОММТ сорбція значно менше залежить від рН середовища, ніж для вихідного монтморилоніту. Відповідна крива для останнього має характерний дзвоноподібний вигляд з максимумом при нейтральних рН, коли

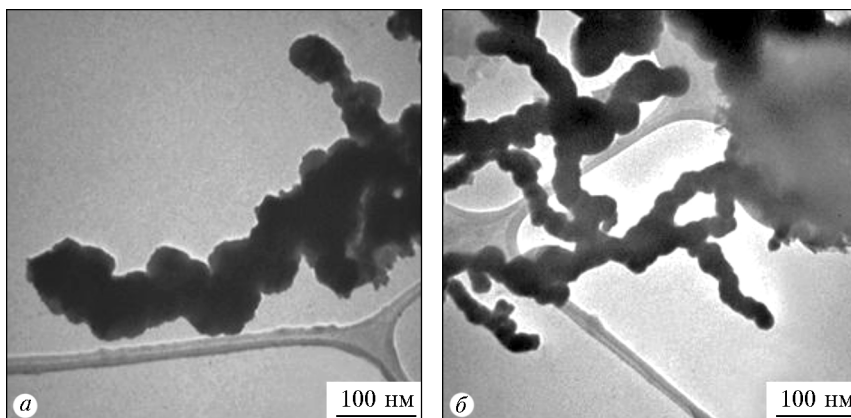
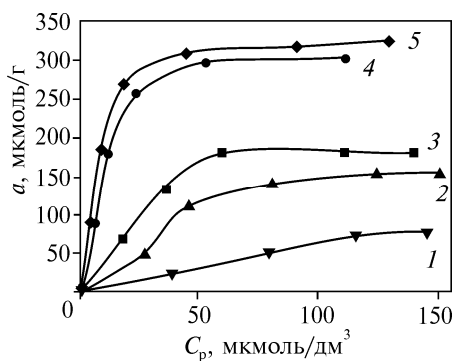
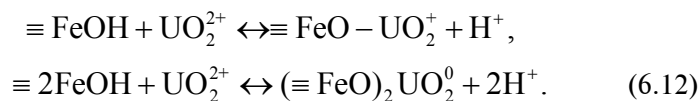


Рис. 6.24. Трансмисійні електронно-мікроскопічні знімки зразків Fe (*a*) і FeОММТ (*б*)

Рис. 6.25. Ізотерми сорбції іонів U(VI) на вихідному монтморилоніті ММТ (1), нанорозмірному Fe⁰ (2), модифікованому наночастинками заліза монтморилоніті FeММТ (4) та органоментморилоніті (3) з нанорозмірним Fe⁰-FeОММТ (5)



відбувається максимальна дисоціація [Al(Si)—OH]-груп на бічних гранях силікатних частинок з утворенням поверхневих комплексів [24]. Сорбція іонів U(VI) нанодисперсними частинками заліза також може відбуватися за механізмом, за якого утворюються складні поверхневі комплекси [297]:



Видалення з розчину іонів U(VI) також, імовірно, відбувається внаслідок відновлення U(VI) до U(IV) нуль-валентним нанодисперсним залізом та окиснення останнього до Fe²⁺ або Fe³⁺. Чотиривалентний уран при цьому може утворювати практично нерозчинні сполуки типу уранітиту тощо і осаджуватись на поверхні частинок нанозаліза. Завдяки цьому також підвищується ступінь видалення урану з розчинів.

Отже, використання органофілізованого монтморилоніту як підкладки при іммобілізації наночастинок заліза вказує на його перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. Використання катіонного ПАР (ГДТМА) для органофілізації поверхні мінералу сприяє одержанню матеріалу з покращеними сорбційними властивостями порівняно з природним глинистим мінералом.

Можливості органофілізації поверхні з метою регулювання її гідрофільно-гідрофобного балансу і, таким чином, керування дисперсністю нанорозмірних частинок заліза в композиційному сорбенті доцільно розглянути також для шарувато-ланцюжкового силікату — палигорськіту.

Дослідження проводили на попередньо очищеному седиментаційним методом природному магнієвому силікаті з шарувато-стрічковою структурою — палигорськіті Черкаського родовища

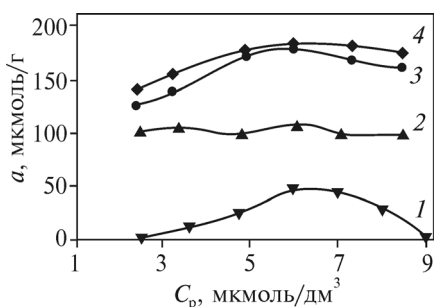


Рис. 6.26. Залежність сорбції іонів U(VI) від pH на вихідному монтморилоніті ММТ (1), нанорозмірному Fe⁰ (2), модифікованому наночастинками заліза монтморилоніті FeММТ (3) та органо-монтморилоніті з нанорозмірним Fe⁰-FeОММТ (4)

(Україна) з катіонною обмінною ємністю 0,25 ммоль/г. Для експериментів використовували Na-форму палигорськіту, яку отримували триразовою обробкою 1 М розчином NaCl очищених природних зразків з наступним багаторазовим відмиванням. Органофілізовані зразки мінералу (ОПГ) отримували з використанням катіонної ПАР — гексадецилтриметиламоній броміду при співвідношенні КОЄ : ПАР від 1 : 0,2 до 1 : 1.

Палигорськіт та органопалигорськіт з нанесеним на поверхню нанорозмірним залізом (FeПГ і FeОПГ) отримували відновленням FeCl₃ · 6H₂O борогідридом натрію NaBH₄ у водних дисперсіях. Масове співвідношення Fe⁰ між вихідним та органо-модифікованим мінералом в отриманих зразках становило від 0,05 : 1 до 1 : 1. Чисте нуль-валентне нанодисперсне залізо Fe⁰ синтезували для використання в порівняльних експериментах за аналогічною методикою.

Сорбцію іонів урану та кобальту залежно від вмісту Fe⁰ на поверхні палигорськіту вивчали при pH 6 і концентраціях іонів урану 10⁻⁴ М та іонів кобальту — 3,4 · 10⁻⁴ М. Старіння FeОПГ досліджували на прикладі іонів Со(II) в таких умовах: сухий зразок, що зберігався без контакту з повітрям; сухий зразок, що зберігався в екзикаторі над шаром води, та зразок, що зберігався у вигляді водно-спиртової суспензії, в якій проводився синтез, без висушування.

На дифрактограмі вихідного зразка (рис. 6.27, крива 1) показано характерні рефлекси палигорськіту 1,04, 0,64, 0,45, 0,32, 0,26 нм та інші, що свідчить про практично мономінеральний зразок та наявність незначних домішок кварцу (рефлекси 0,43, 0,33, 0,25 нм та ін.) [102].

Модифікування палигорськіту катіонною ПАР не змінює основних ліній на дифрактограмах (рис. 6.27, крива 2). На дифрактограмах чистого нуль-валентного заліза (рис. 6.27, крива 3) є чіткі

рефлекси при $44,9$ і $35,8^\circ$ (що відповідає $0,202$ та $0,0252$ нм), які належать до кристалічних фаз нуль-валентного заліза α -Fe та оксиду заліза. Для зразків палигорськіту та органопалигорськіту з нанесеним шаром нанозаліза FeПГ та FeОПГ (рис. 6.27, криві 4, 5) з'являються рефлекси при $44,9$ і $35,8^\circ$, що вказує на наявність кристалічних фаз нуль-валентного заліза α -Fe, оксиду заліза FeO та гетиту FeOOH [157].

На рис. 6.28 показано ІЧ-спектри досліджених зразків. У вихідного палигорськіту (рис. 6.28, крива 1) та всіх модифікованих зразків (рис. 6.28, криві 2–4) наявні основні характеристичні смуги поглинання мінералу: 1184 , 1015 і 984 см^{-1} (Si—O—Si-коливання); 910 (Si—O-коливання); 3614 й 3545 см^{-1} (валентні коливання груп $\text{Al}_2\text{—OH}$ і Al—Fe—OH або Al—Mg—OH); 1647 см^{-1} (деформаційні коливання молекул води в цеолітних каналах структури мінералу) [313].

Для модифікованих ГДТМА зразків палигорськіту та для органопалигорськіту з нанесеним шаром нанорозмірного заліза в ІЧ-спектрах (рис. 6.28, криві 2, 4) фіксуються чітко виражені смуги при 2920 , 2847 см^{-1} , що відповідають асиметричним і симетричним валентним коливанням метиленових груп $(\text{CH}_2)_n$ в аліфатичних карбонових ланцюгах молекул ГДТМА [157].

Результати електронно-мікроскопічних досліджень свідчать про наявність суттєвих структурних відмінностей у зразках нанодисперсного заліза, отриманих за різними методиками. Частинки заліза, одержані з чистих розчинів солі $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мають розмір від десятків до декількох сотень нанометрів (рис. 6.29, а). Між тим для зразків, одержаних з розчинів, що містять дисперсні частинки глини, розміри новоутворених сферичних частинок заліза становлять $20\text{—}80$ нм. Вони формують агрегати на поверхні гільчастих частинок ПГ та ОПГ з характерною ланцю-

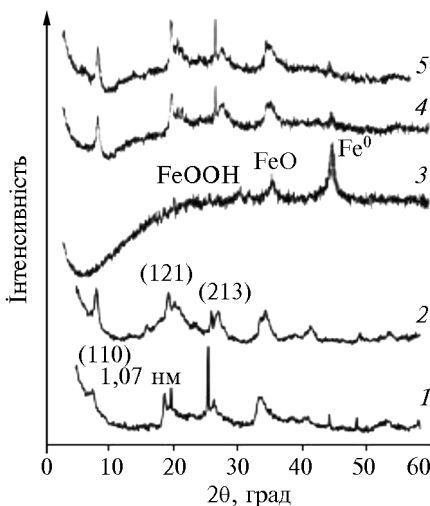


Рис. 6.27. Дифрактограми зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe⁰ (3), FeПГ (4) та FeОПГ (5)

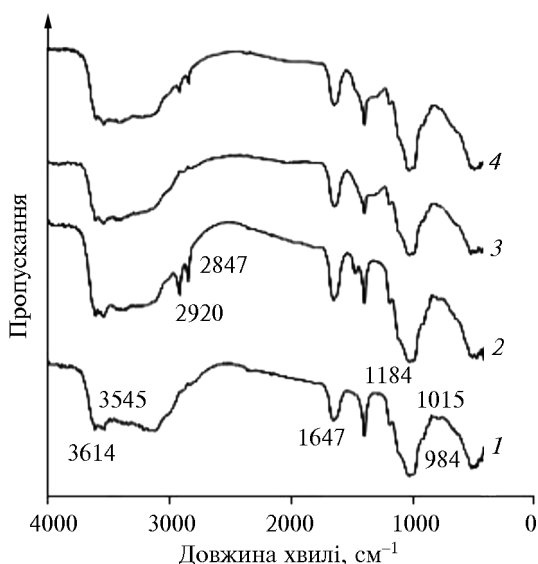


Рис. 6.28. ІЧ-спектри зразків ПГ (1), ОПГ (2), FeПГ (3) та FeОПГ (4)

говою структурою (рис. 6.29, б, в). Частина нанодисперсного заліза також іммобілізується на поверхні глинистих частинок і у вигляді окремих агрегатів.

Для визначення умов проведення сорбційних експериментів досліджено вплив вмісту нанодисперсного Fe^0 у сорбенті на сорбцію кобальту та урану.

Ефективність сорбційного вилучення іонів U(VI) та Co(II) із водних середовищ композиційним сорбентом на основі органофілізованого палигорськиту з нанесеним шаром нанорозмірного заліза суттєво залежить від масового співвідношення Fe^0 : мінерал (рис. 6.30). Підвищення вмісту заліза у композиційному сорбенті до 10 % сприяє зростанню його сорбційної здатності. Однак подальше додавання заліза не приводить до зростання сорбційних характеристик для іонів як U(VI) , так і Co(II) . Тому надалі для сорбційних експериментів використовували зразки з оптимальним співвідношенням компонентів.

Іони кобальту у водних розчинах у кислому та нейтральному середовищах перебувають у вигляді катіона Co^{2+} . Сорбція іонів кобальту композиційними сорбентами на основі нанорозмірного заліза відбувається переважно за участю гідроксильних груп оксидно-гідроксидної оболонки наночастинок заліза, що мають характерну core-shell будову з товщиною зовнішнього шару 2–3 нм [288, 340]. Ізотерми сорбції Co(II) , отримані при рН 6 (що

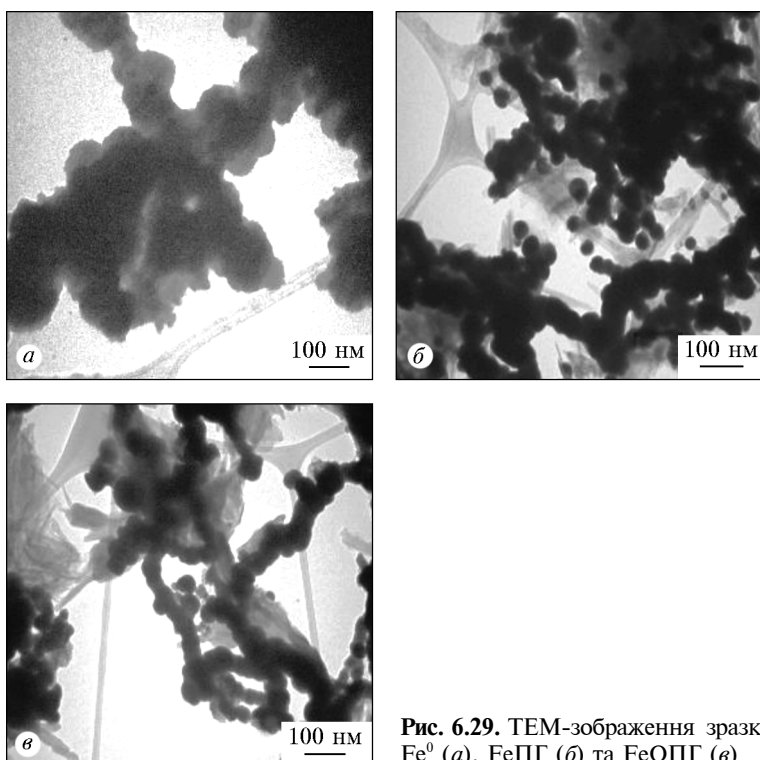


Рис. 6.29. ТЕМ-зображення зразків Fe^0 (а), FePG (б) та FeOPG (в)

відповідає рН поверхневих вод), засвідчують, що сорбційні характеристики модифікованих нанорозмірними частинками заліза зразків глини на основі ПГ та ОПГ (частинки Fe^0 на поверхні яких меншого розміру та менш агреговані) є значно вищими, ніж у вихідного мінералу та чистого нанодисперсного заліза (рис. 6.31).

Вивчено вплив рН на сорбцію іонів кобальту (рис. 6.32). Збільшення рН вихідних розчинів приводить до закономірного зростання сорбції іонів Co(II) . Це зумовлено утворенням у лужному середовищі гідратованих форм іонів кобальту, що добре сорбуються. Також поряд із сорбцією можливе осадження гідроксиду кобальту Co(OH)_2 при рН > 8 на поверхні модифікованих шаруватих силікатів [310].

Іонам урану у водних розчинах властиве утворення широкого спектра змінних за складом комплексів за різних значень рН. В умовах нейтральних рН та контакту з повітрям (поверхневі

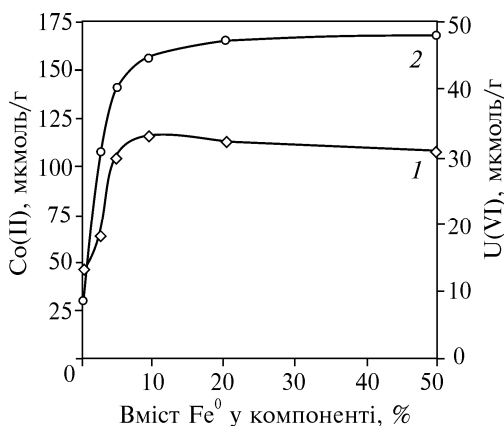


Рис. 6.30. Вплив вмісту Fe⁰ у композиційному сорбенті FeОПГ на сорбцію U(VI) (1) та Co(II) (2)

води) домінують форма U(VI) — ураніл-іон UO₂²⁺ та гідроксокомплекси урану UO₂OH⁺, (UO₂)₂(OH)₅⁺, (UO₂)₄(OH)₇⁺ тощо [24]. Нанодисперсне нуль-валентне залізо вилучає іони урану з водних розчинів за сорбційним та віднов-

ним механізмами, тобто може відбуватися відновлення U(VI) до U(IV) унаслідок окиснення нуль-валентного нанодисперсного заліза, яке складає ядро іммобілізованих наночастинок, з окисненням останнього до Fe²⁺ або Fe³⁺ [137, 292]:

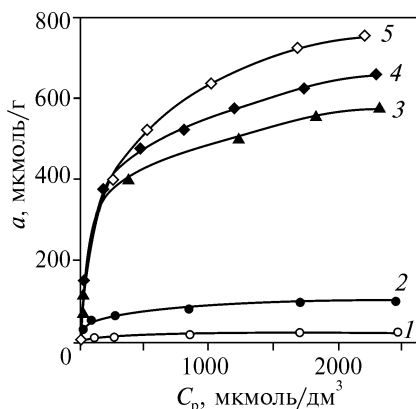
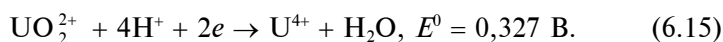
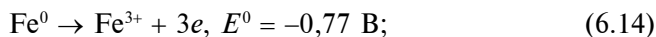
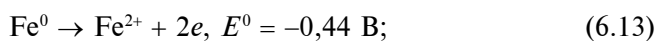


Рис. 6.31. Ізотерми сорбції Co(II) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe⁰ (3), FeПГ (4), FeОПГ (5)

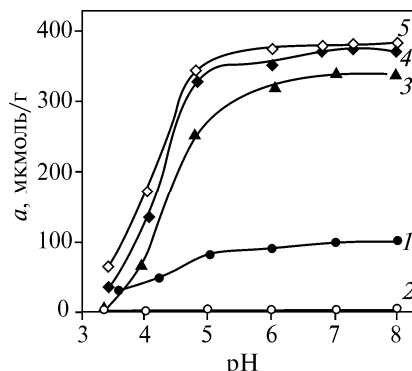


Рис. 6.32. Вплив рН на сорбцію Co(II) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe⁰ (3), FeПГ (4), FeОПГ (5)

При відновленні урану утворюються практично нерозчинні сполуки чотиривалентного урану типу уранініту, які надалі осаджуються на поверхні наночастинок заліза [24]. Зауважимо, що в реакціях відновлення U(VI) активність Fe^{2+} , що сорбується на поверхні мінералу, є значно вищою, ніж така для вільних іонів Fe(II) у водних розчинах [137].

Сорбційні характеристики модифікованого наночастинами заліза палигорськиту та органопалигорськиту, як бачимо з ізоTERM сорбції іонів урану при рН 6 (рис. 6.33), є значно вищими, ніж у вихідного мінералу і навіть у чистого нанодисперсного заліза.

Для урану залежність сорбції від рН на палигорськіті (рис. 6.34) має характерний дзвоноподібний вигляд. Максимум кривої при нейтральних рН відповідає максимальній дисоціації гідроксильних Si—ОН- та Al—ОН-груп на бічних гранях силікатних частинок та утворенню у процесі сорбції поверхневих комплексів [24]. Для зразка Fe^0 (рис. 6.34) значення сорбції істотно меншою мірою залежать від рН середовища, ніж для всіх композиційних сорбентів на основі палигорськиту.

Це додатково доводить суттєву участь у процесах видалення урану модифікованими шаруватими силікатами крім наночастинок заліза активних центрів на поверхні мінералу.

Збереження впродовж тривалого часу сорбційної активності композиційних матеріалів на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза є важливим з точки зору їх практичного застосу-

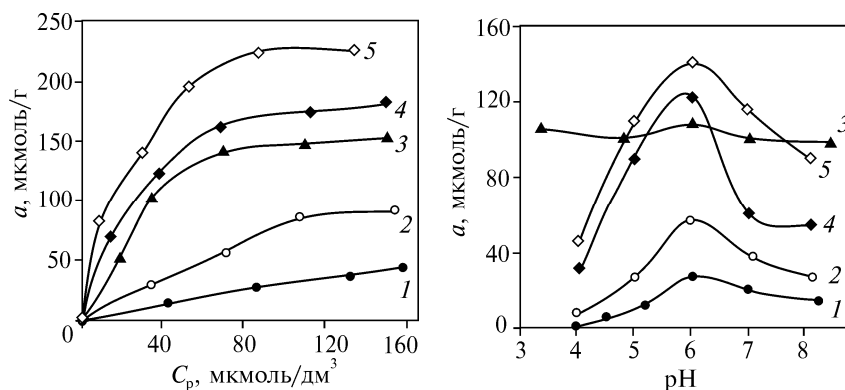


Рис. 6.33. Ізотерми сорбції U(VI) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), FeПГ (4), FeОПГ (5)

Рис. 6.34. Вплив рН на сорбцію U(VI) для зразків ПГ (1), ОПГ (2), Fe^0 (3), FeПГ (4), FeОПГ (5)

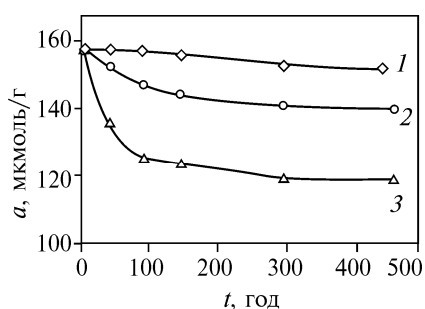


Рис. 6.35. Зміна сорбції іонів Co(II) зразками FeОПГ у часі: 1 — анаеробні умови; 2 — водно-спиртова суспензія; 3 — аеробні умови

вання. Встановлено, що всі сорбенти на основі нанорозмірного нуль-валентного заліза з часом погіршують свої сорбційні характеристики, причому на ступінь зниження набагато більше впливають умови зберігання.

Визначення сорбційної активності композиційних матеріалів проводили на прикладі іонів Co(II). Висушені зразки FeОПГ (рис. 6.35, крива 1), які зберігали в анаеробних умовах без доступу повітря, мали практично незмінні сорбційні характеристики упродовж тривалого часу (500 год). Водночас значне погіршення сорбційних властивостей виявили для зразків FeОПГ (рис. 6.35, крива 3), які зберігали в аеробних умовах над шаром води. Зразки FeОПГ, які зберігали у вигляді вихідної водно-спиртової суспензії (рис. 6.35, крива 2), також показали деяке зниження сорбційних характеристик, можливо, пов'язане із сорбцією органічних молекул та формуванням на поверхні наночастинок заліза захисного шару.

Таким чином, використання органомодифікованого палигорськиту як підкладки для іммобілізації наночастинок заліза свідчить про його перспективність для синтезу залізовмісних нанорозмірних сорбентів. Показано, що органомодифікація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР (ГДТМА) дає змогу одержати матеріал з кращими сорбційними властивостями стосовно як Co(II), так і U(VI). Визначено, що оптимальний вміст Fe⁰ у композиті сягає 10 % маси сорбенту. Дослідження процесів окиснення композитів підтверджує отримання стабілізованого Fe⁰ на поверхні органопалигорськиту.

ЗАХИСТ ПІДЗЕМНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СПОЛУКАМИ УРАНУ (ПРБ-ТЕХНОЛОГІЇ)

7.1. ГЕОХІМІЧНИЙ АНАЛІЗ МІСЦЯ РОЗТАШУВАННЯ ПРОНИКНОГО РЕАКЦІЙНОГО БАР'ЄРА

Урановидобувна та уранопереробна промисловість має вирішальне значення для економіки України, оскільки майже 45 % від усієї електроенергії надходить з атомних електростанцій. Україна виробляє більше урану, ніж будь-яка інша європейська країна, і у 2018 р. була дев'ятим найбільшим виробником у світі: видобуток урану в Україні становив 1180 т/рік [358]. Найбільші уранові родовища розміщуються у басейні Кривого Рогу, у західній частині Дніпропетровської області, і, як правило, разом із покладами залізної руди.

Значне забруднення навколишнього середовища у басейні Кривого Рогу зумовлене промисловою діяльністю у м. Жовті Води. Найбільшим є Державне підприємство з видобутку та переробки уранової руди «Східний гірничо-збагачувальний комбінат» (ДП «СхідГЗК»). Відходи, пов'язані з переробкою урану, є основним джерелом забруднення поверхневих та підземних вод [193, 356].

У Сполучених Штатах Америки та Західній Європі застосовуються численні методи відновлення води, ґрунту та осадів, забруднених небезпечними речовинами. Порівняно новим (у Східній Європі) та потенційно важливим *in situ* методом є проникний реакційний бар'єр, побудований безпосередньо у ґрунті для затримання та вилучення розчинених металів, радіонуклідів та інших розчинених речовин, що містяться в забруднених підземних водах. Протягом останніх років використання ПРБ перетворилося з інноваційної на загальноприйнятну стандартну практику вилучення певних органічних та неорганічних забруднень. Налічується понад 200 успішних прикладів створення ПРБ у світі, які в основному були побудовані у США. Агентством США з охорони навколишнього середовища (Environmental Protection Agency, EPA) створення ПРБ було визнано стандартною технологією відновлення ґрунтів [135, 141, 265, 266].

Як активне завантаження для застосування у ПРБ з метою очищення від забруднювачів використовують реакційноздатні матеріали, такі як залізо, або ж інші матеріали, призначені для стимулювання вторинних фізичних, хімічних або біологічних процесів. Досліджено низку матеріалів як завантаження у ПРБ, зокрема цеоліт, гідроксіапатит, елементарне залізо, вапняк тощо [94, 141, 155, 254, 354].

Одним з найбільш перспективних матеріалів для використання у ПРБ є нуль-валентне залізо Fe^0 , вивченню якого присвячено багато публікацій за останні роки [87, 124, 134, 158, 214, 355]. Показано, що при видаленні важких металів та урану з водних розчинів залізна ошурка набагато ефективніша за інші сорбенти. Проте досі незрозуміло, як відбувається видалення важких металів та урану: внаслідок відновного осадження чи адсорбції на продуктах корозії Fe^0 . Більш точні знання про хімічні процеси у зонах очищення ПРБ необхідні для підвищення ефективності нових конструкцій та прогнозування тривалості роботи бар'єра, а також для розрахунку витрат [112, 180, 366].

Слід зазначити, що у деяких випадках встановлені ПРБ не змогли досягти необхідних рівнів очищення підземних вод для молібдену та урану [249], як передбачали попередні дослідження. Невдачі були пов'язані з послідовністю таких чинників: через постійне накопичення осадів на реактивному середовищі зменшувався поровий простір та розвивались інші обхідні шляхи потоку, і нарешті, відбувався повний обхід загрузки нуль-валентного заліза, що призвело до втрати гідравлічного управління.

Починаючи з 1950-х років ДП «СхідГЗК» здійснювало підземний видобуток та переробку уранової руди гідрометалургійним методом. На сьогодні гідрометалургійний завод переробляє руди, що доставляються з українських уранових родовищ, і виробляє природний урановий концентрат (ураново-урановий оксид U_3O_8). Технологічний процес засновано на вилуговуванні урану з руди сірчаною кислотою та сорбції на аніонних смолах (так звана смола у пульпі). Підземне та блокове вилуговування також використовували для видобутку урану.

Поблизу м. Жовті Води побудовано численні хвостосховища, пов'язані з видобутком і переробкою урану. Рідкі та тверді відходи технологічного процесу (утилізаційний шлам, стічні води від переробки уранової руди та знезараження технологічного обладнання тощо) скидаються по шламопроводах у сховища відходів. Хвостосховище «Щербаківське» («Щ») розташовано приблизно у

1,5 км на південь від м. Жовті Води у балці Щербаківська, яка є правою притокою річки Жовтої. Протягом багатьох років фільтрат з цього хвостосховища просочується у ґрунт, забруднюючи підземні води.

Щербаківська балка та хвостосховище «Щ» складені суглинками, глинами та пісками переважно четвертинного періоду. Ці поверхневі родовища перекривають докембрійський граніт, що сильно вивітрюється, з товстим залишковим шаром у верхній частині, який виконує функцію водоносного. Між хвостосховищем «Щ» і річкою Жовтою (1,0 км на схід) усі четвертинні осади, крім 4–5 м, розмиті. Граніт, що сильно вивітрюється, є досить проникним і має значну товщину. Ґрунтові води у граніті стікають на схід із району хвостосховища «Щ» до недавніх алювіальних наносів уздовж річки Жовтої та безпосередньо до річки Жовта. Градієнт рівня води коливається у межах 0,023–0,4. Річка Жовта тече на південь і стікає до річки Інгулець на південь від м. Жовті Води. Остання скидається у Чорне море.

На сьогодні хвостосховище «Щ» складається з двох секцій: старого хвостосховища, розташованого у північній частині балки Щербаківської, та нового, розміщеного у західній частині балки. Підземні води у вивітрюваному гранітному водоносному шарі є сильно забрудненими фільтратом, який просочується з хвостосховища «Щ». Дані відбору проб (табл. 7.1) поблизу хвостосховища вказують на забруднення підземних вод шлейфом нітратів та сульфатів у високих концентраціях. Конфігурація шлейфу збігається з напрямком потоку підземних вод. Концентрація розчинених твердих речовин у підземних водах на захід сховища відходів (підвищення) становить від 1,0 до 1,95 г/дм³, а на схід (пониження) — від 2,12 до 5,33 г/дм³. Ґрунтові води мають переважно сульфатно-маг-

Таблиця 7.1. Хімічний склад (мг/дм³) забруднених підземних вод з місць поблизу запланованого ПРБ, рН 7,2

Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ + K ⁺	NH ₄ ⁺	HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Мінералізація
576	209	391	0,92	448	182	2832	125	4007
U _{зар}	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Co ²⁺	Mn _{зар}	Zn ²⁺	Pb ²⁺	Cd ²⁺	Fe _{зар}
0,42	<0,05	<0,03	<0,06	0,10	<0,01	<0,19	<0,01	0,05

Примітка. Сумарний вміст: U_{зар} — урану ²³⁴U, ²³⁵U та ²³⁸U; Mn_{зар} — мангану; Fe_{зар} — заліза.

нієво-натрієвий тип. Значення рН коливаються від 6,8 до 8,0, а загальна твердість становить від 12,04 до 86,97 мг-екв/дм³.

Дані свідчать, що концентрації урану, сульфатів і мінералізація значно перевищують міжнародні стандарти. Максимальні рівні забруднення, встановлені Агентством з охорони навколишнього середовища США, такі: 0,03 мг/дм³ — для урану, 250 мг/дм³ — для сульфатів та 500 мг/дм³ — для мінералізації [257].

7.2. ЛАБОРАТОРНІ ВИПРОБУВАННЯ АКТИВНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ ПРБ

З метою визначення можливих реагентів і характеристик впливу складових забруднених підземних вод на реакційну здатність Fe⁰ у першій частині роботи проведено лабораторні дослідження.

Для експериментів використовували три різні типи залізних матеріалів: перший — нуль-валентне залізо 1 (зразок ZVI1) — це пряме відновлене залізо (Fe > 99,5 %) з розміром частинок < 0,16 мм; другий (зразок ZVI2) — залізо (Fe > 99,0 %) з такими розмірами часточок: > 1,0 мм — 0,4 %; 1,0—0,63 мм — 21,7 %; 0,63—0,4 мм — 16,9 %; 0,4—0,31 мм — 10,5 %; 0,31—0,2 мм — 19,9 %; 0,2—0,16 мм — 13,9 %; 0,16—0,1 мм — 11,6 %; 0,1—0,063 мм — 1,8 %; 0,063—0,05 мм — 1,0 %; < 0,05 мм — 2,3 %; третій (зразок ZVI3) — залізні ошурки (C — 3,3 %; Si — 2,0 %; Mn — 0,8 %) з розмірами часточок від 1,0 до 2,0 мм.

Визначену масу порошків Fe поміщали у скляні колби, заповнювали їх забрудненим розчином та струщували певний час. Розчини аналізували для визначення зміни концентрації урану та отримання фізико-хімічних параметрів (наприклад, рН, електропровідність тощо).

Для визначення ефективності видалення урану з розчинів, що містять комплексоутворювачі на залізовмісних матеріалах, в експериментах використовували розчинну частину гумінових речовин — фульвокислоти (ФК) та Na₂CO₃. Ці речовини є компонентами підземних вод і легко утворюють комплекси з іонами U(VI) [270, 283]. ФК видобували з озерних осадів поблизу Києва за методикою [307]. Також використовували етилендіамінтетраоцтову кислоту (ЕДТА), нітрilotриоцтову кислоту (НТА) та етилендіаміноцтову кислоту (ЕДА), які є загальними складовими у промивних розчинах [270]. У цих експериментах застосовували ZVI2 як нуль-валентне залізо.

З огляду на здатність мікроорганізмів до накопичення великої кількості важких металів і радіонуклідів [321], визначали вміст цієї складової на сорбцію урану із забруднених вод. Грунтові мікробіодорості *Neocystis broadiensis* та біомасу водоростей *Scenedesmus acutus*, *Chlorella vulgaris* і *Microcoleus vaginatus* іммобілізували на глинистих мінералах (монтморилоніт Черкаського родовища) у середовищі H_2O , 0,1 N NaCl та KH_2PO_4 у співвідношеннях глинистий мінерал : біомаса водоростей 1:1; 1:2; 1:5; 1:10 та визначали ефективність видалення урану одержаними сорбентами.

При застосуванні мікробіологічних підходів у реакційно здатних проникних бар'єрах і визначенні ефективності використання біоредукторів на основі місцевого біоконсорціуму для очищення урановмісних підземних вод джерелом культури змішаних бактерій було обрано донні осади річки Жовтої біля хвостосховища уранових відходів (м. Жовті Води). Консорціум аборигенних культур бактерій культивували протягом 4 тижнів у поживному середовищі з відомим складом Postgate C [168]. Для зниження слідових кількостей залишкового кисню у систему додавали цистеїн, а як редокс-індикатор — резазурін.

Один з етапів роботи пов'язаний з експериментами у колонках, що було найважливішим для проектування ПРБ. Експеримент полягав у просочуванні розчину з відомою концентрацією забруднення через циліндричну колонку, заповнену реагентним матеріалом. Усі експерименти проводили з використанням зразків підземних вод з дуже низькою концентрацією розчиненого кисню, тому необхідно було забезпечити запобігання контакту розчинів з повітрям.

Як активне завантаження для використання у ПРБ було протестовано дві різні суміші матеріалів для подальшого застосування:

- порошковий ZVI + пісок (неорганічне активне завантаження);
- порошковий ZVI + гравій + кісткове борошно + тирса + активатор (органічно-неорганічне активне завантаження).

Схему установки для випробування активного завантаження для ПРБ показано на рис. 7.1.

Процеси очищення забруднених ураном вод досліджували у циліндричних колонках із плексигласу (внутрішній діаметр 8 см, висота 30 см, робочий об'єм 1 дм³) у динамічному режимі, що моделює перебіг процесів у напівпроникних реакційноздатних бар'єрах. Колонки обладнані отворами діаметром 0,8 см для відбору проб, які розміщені на відстані 20 см від дна. Потік

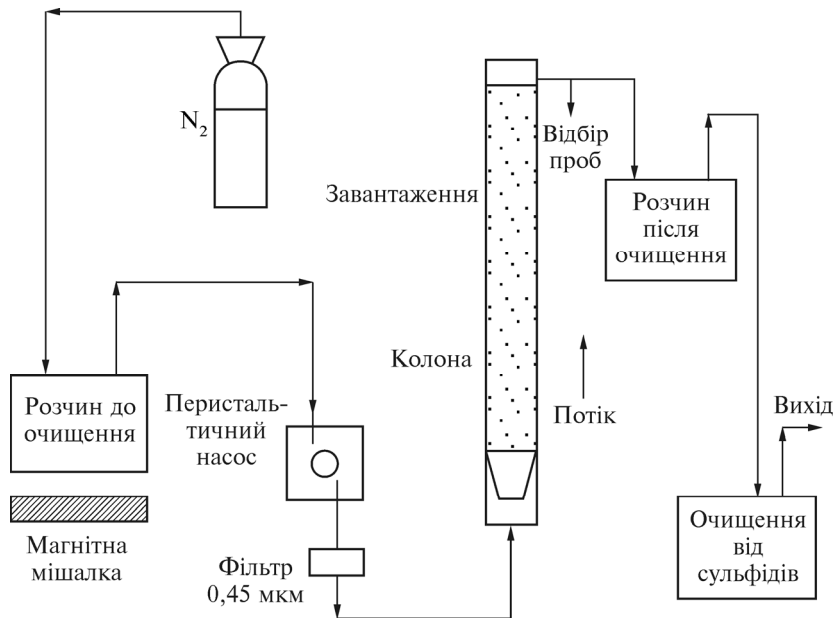


Рис. 7.1. Схема анаеробної установки для випробування активного завантаження

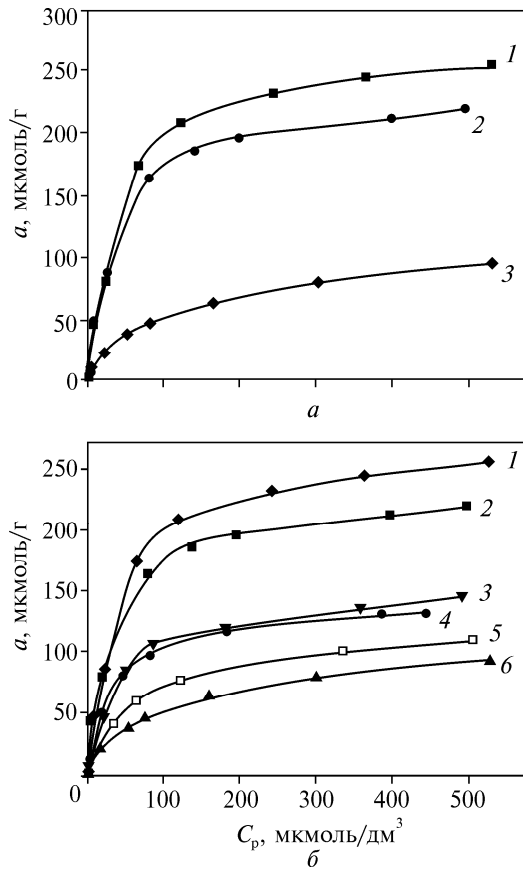
розпоршувався за допомогою кожуха у формі фруста, розташованого біля основи колони, який також слугує для утримання пористих середовищ. Експерименти проводили в анаеробних умовах без доступу кисню.

Забруднений розчин перекачували з резервуара на вхід у реактор за допомогою попередньо відкаліброваного перистальтичного насоса зі змінною швидкістю потоку 0,006–0,15 л/год (приблизно 0,5–10 об'ємів пор на добу). Інертний газ (N_2 або CO_2) безперервно продувався крізь вхідний резервуар для зниження вмісту кисню у вхідному розчині та забезпечення анаеробних умов під час колонних експериментів.

Середню швидкість потоку протягом певного періоду розраховували фіксацією об'єму води на виході з колони за цей час. У різних експериментах протягом однакових проміжків часу експлуатації колонок, загальний оброблений об'єм пор для окремих колонок відрізнявся внаслідок різниці у пустотах.

Результати видалення $U(VI)$ різними типами нуль-валентного заліза (ZVI) показано на рис. 7.2. Початкове значення рН дорівнювало 6. Найбільшу кількість урану видалено за допомогою

Рис. 7.2. Вилучення U(VI) різними типами Fe⁰ (а) ZVI1 (1), ZVI2 (2), ZVI3 (3) та ZVI1 (б), з впливом лігандів: без (1); ФК (2); НТА (3); ЕДА (4); Na₂CO₃ (5); ЕДТА (6)



зразків ZVI1 (найбільш диспергованого залізного матеріалу). Найгірші результати були у залізних ошурків ZVI3 з найбільшим розміром частинок [224].

Раніше показано, що на реакційну здатність залізовмісних матеріалів можуть суттєво впливати деякі забруднювальні речовини та компоненти підземних вод, які є хорошими комплексоутворювачами для різних металів [24, 211].

Отримані результати (рис. 7.2), дають змогу порівняти можливість вилучення U(VI) за допомогою Fe⁰ (ZVI1) у присутності $5 \cdot 10^{-4}$ М ЕДТА, $5 \cdot 10^{-4}$ М НТА, $5 \cdot 10^{-4}$ М ЕДА, 10^{-3} М Na₂CO₃, та 100 мг/дм³ ФК. На рис. 7.2 бачимо, що ефективність видалення урану зменшується в разі додавання усіх лігандів, що обумовлено

формами знаходження урану в розчині при додаванні карбонат-іонів та інших комплексоутворювачів.

Одним з важливих механізмів вилучення урану є сорбція. Як показано у праці [208], позитивно заряджені форми урану (UO_2^{2+}) домінують в умовах відсутності CO_2 , тоді як за наявності карбонатів розчини містять переважно негативно заряджені або незаряджені комплекси $UO_2(CO_3)_2^{2-}$, $UO_2(CO_3)_3^{4-}$ чи UO_2CO_3 , яким властиві значно нижчі сорбційні характеристики. Аналогічно поведуть себе інші ліганди [22, 23]. Очевидно, що найменшу сорбцію урану з розчину отримуємо за наявності сильних лігандів, таких як ЕДТА, а найбільшу — зі слабшим лігандом фульвокислотою (рис. 7.2, криві 6 та 2 відповідно).

Максимальна сорбція урану на зразках глинистий мінерал : мікрородорості (1 : 2 та 1 : 1) становить 250 та 200 мкмоль/г відповідно та 350 мкмоль/г для *Neocystis broadiensis*. Сорбція урану на біомасі водоростей у формі H^+ , іммобілізований на глинистих мінералах (1 : 1), є нижчою (120 мкмоль/г). Аналогічні результати отримано для сорбції урану на іммобілізованій біомасі водоростей у середовищі $NaCl$ та KH_2PO_4 , тобто вплив середовища на ефективність вилучення урану є незначним. Максимальна сорбція урану на зразках глинистий мінерал : мікрородорості (1 : 5 та 1 : 10) у середовищі H_2O становить 680 мкмоль/г. Отже, мікроорганізми, які містяться у ґрунтах, здатні ефективно вилучати уран.

У всіх експериментах, проведених у колонках, відбувається майже повне вилучення $U(VI)$. Результати показують (рис. 7.3), що практично повне видалення $U(VI)$ спостерігається протягом усього періоду експериментів (90 днів).

Дослідження свідчить, що розподіл затриманого урану в колонках не є рівномірним — більша його частина зосереджена у нижніх шарах активного завантаження (біля дна колонки) (рис. 7.4). Крім того, питомий вміст урану в різних точках окремих шарів реактивного середовища не є близьким за величиною; це вказує, що потоки забрудненого розчину не є рівномірними у перерізі колон [174, 183].

Мікробне відновлення урану в динамічних експериментах за участю сульфатредукуючих бактерій без додавання цистеїну та дріжджів є ефективним тільки у перші дні проведення експерименту. В разі додавання у розчин, який пропускали через завантаження з асоціацією аборигенних мікроорганізмів, дріжджів та

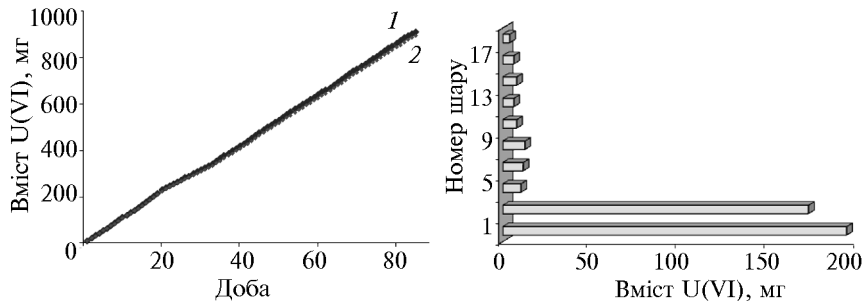


Рис. 7.3. Вилучення урану активним завантаженням колонки (ZVI2 і пісок): 1 — внесено; 2 — накопичено

Рис. 7.4. Розподіл урану в завантаженні колонки (ZVI2 і пісок) за її висотою після завершення експерименту

цистеїну у концентрації 1 г/дм^3 кількість вилученого урану становить 565 мг за результатами екстракції та 598 мг у фільтраті, що свідчить про хорошу збіжність отриманих результатів. Вилучення ураніл-іонів бактеріями може відбуватися за механізмами біосорбції, біоакмулювання, реакції утворення нерозчинних осадів з органічними лігандами та мікробного відновлення розчинених металів до нерозчинних речовин прямим перенесенням електронів від органічних сполук.

Ефективність очищення забруднених територій від ВМ і РН з використанням активного завантаження ПРБ доцільно зіставити з іншими методами очищення води та ґрунтів. Для порівняння ми обрали метод вилучення ВМ і РН з ґрунту ремедіацією забруднених ґрунтів. При цьому відбувається електрокінетичне очищення ґрунту накладанням постійного електричного поля. Під його дією в ґрунті виникає осмотичний потік рідини, що рухається від анодного блока до катодного та промиває ґрунт. Одночасно рухається потік заряджених частинок — катіонів металів і радіонуклідів, і забруднення концентрується у катодному блоці у вигляді розчину [36]. Визначено оптимальний режим обробки ґрунту: високовольтний імпульс і низька постійно діюча напруга. Такі параметри дають можливість досягнути високих ступенів очищення ґрунту (до 93 %) зі зменшенням тривалості процесу очищення в 1,5—2,5 раза.

7.3. СПОРУДЖЕННЯ ПРБ І МОНІТОРИНГ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ ВОД

У польових випробуваннях проводився відбір проб радіонуклідного складу підземних вод у восьми моніторингових отворах у районі ПРБ для оцінювання ефективності скважин ПРБ з різними типами активного завантаження.

Через значний ризик, яким хвостосховище є для річки Жовтої, та за сприятливих гідрогеологічних умов місце для установки ПРБ було обрано поблизу хвостосховища у балці «Ш». Геологія поверхні у місцях розташування ПРБ, як визначено з численних свердловин, є такою:

- ділювіальний органічний шар ґрунту завтовшки 0,9 м — верхній шар;
- чорний алювіальний суглинок завтовшки 2,6 м — середній шар;
- залишковий ґрунт кристалічних порід — ґрунтово-гравійні утворення завтовшки 2,5 м — нижній шар.

Кристалічні породи докембрію залягають від глибини 6,0 м. Результати моделювання потоку підземних вод з використанням VISUAL MODFLOW v. 2.8.2 (Waterloo Hydrogeologic Inc., 2000) вказують, що 93,8 % скиду підземних вод у річку Жовту відбувається із вивітрюваних залишкових кристалічних порід.

ПРБ складається з 21 циліндра, встановленого у трьох групах свердловин (рис. 7.5). Кожна група містить різні активні завантаження:

- група А — із неорганічним активним завантаженням (пошох Fe⁰ та пісок (Т1—Т7));

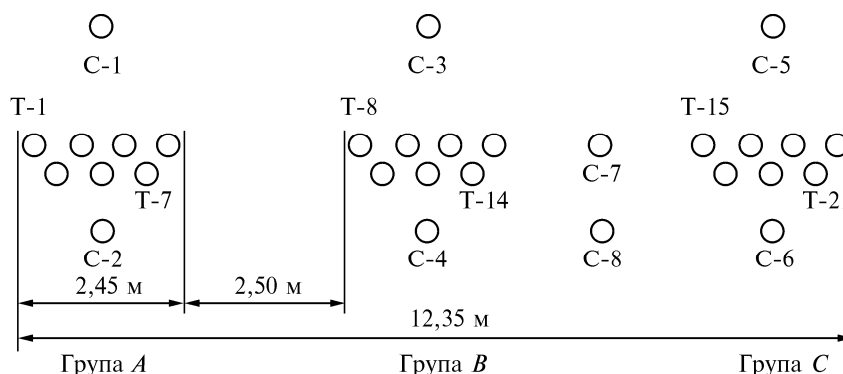


Рис. 7.5. Схема скважин ПРБ: група А — скважини заповнені неорганічним активним завантаженням; група В — з органічно-неорганічним активним завантаженням; група С — з органічним активним завантаженням

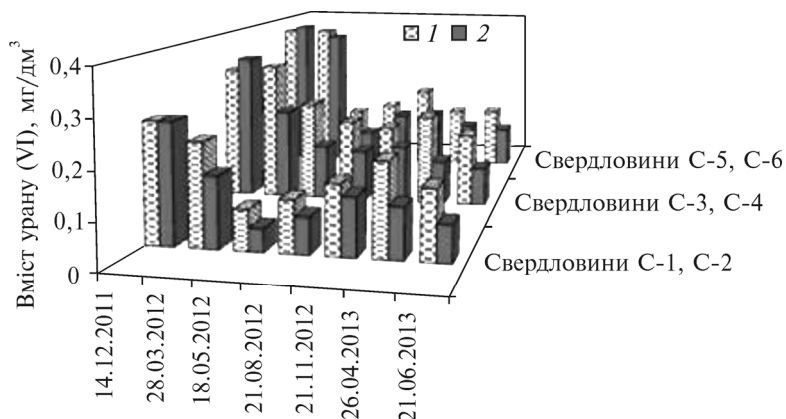


Рис. 7.7. Вміст урану в підземних водах біля свердловин ПРБ: 1 — до ПРБ (моніторингові свердловини С-1, С-3, С-5); 2 — після ПРБ (моніторингові свердловини С-2, С-4, С-6)

- група *B* — з органічно-неорганічним активним завантаженням (стічний активний мул, кісткове борошно, тирса та вода з компонентами активатора і гравій (Т8—Т14));

- група *C* — з органічним активним завантаженням (мул стічних вод, кісткове борошно, тирса, водний розчин активатора та гравій (Т15—Т21)).

Діаметр циліндрів для активного завантаження дорівнює 0,35 м. Циліндри у кожній групі свердловин розташовані у шаховому порядку для впевненості, що захоплено весь потік підземних вод. Висота циліндрів становила 6 м (рис. 7.6, див. вклейку між с. 96 і 97).

Для оцінювання ефективності ПРБ проводили відбір проб підземних вод радіонуклідного складу у восьми контрольних скважинах для моніторингу поблизу ПРБ (С-1—С-8). Моніторингові скважини встановлювали перед ПРБ (свердловини С-1, С-3, С-5), паралельно з ПРБ (С-7, С-8) і після ПРБ (С-2, С-4, С-6) (див. рис. 7.5).

Результати сумарного вмісту урану (^{234}U , ^{235}U та ^{238}U) у підземних водах з моніторингових скважин показано на рис. 7.7: забруднення ураном підземних вод після проходження через ПРБ із ZVI2 (свердловини С-1, С-2) значно зменшується.

Найпомітніше зменшення вмісту урану спостерігалось у моніторингових свердловинах С-1, С-2, наповнених неорганічним

завантаженням, та в моніторингових свердловинах С-3, С-4 (рис. 7.7), наповнених органічно-неорганічним завантаженням. Менше зниження вмісту урану зафіксовано після протоку вод крізь свердловини з органічним завантаженням (про що свідчать дані моніторингових свердловин С-5, С-6) через глинистий та піщаний ґрунт біля хвостосховища та низький вміст мікроорганізмів у природному консорціумі [13, 25, 194].

Незважаючи на те, що потік підземних вод є просторово-часовим і складним у місці спорудження ПРБ, ефективність очищення ПРБ значна. Вміст урану в підземних водах, які протікають крізь ПРБ, зменшився більше ніж на 50 %. Тому запропоновано новий дизайн ПРБ. Така конструкція ПРБ з неперервними реактивними середовищами дає можливість значно зменшити витрати на її встановлення. Навіть для найдешевших пасивних методів санації, безперервних настінних і лійко-коміркових систем ПРБ витрати можуть бути досить високими залежно від довжини конструкції і особливо глибини свердловин [84, 384]. Замість звичайного безперервного бар'єра або лійки з комірками ця нова конструкція складається з рядів свердловин з різними реакційноздатними матеріалами. Цей проєкт ПРБ продемонстрував досить високу ефективність відновлення підземних вод від забруднення урану в районі його видобутку та переробки.

За отриманими результатами доведено, що використання ПРБ з циліндрами в один чи два ряди з активними неорганічними або неорганічно-органічними завантаженнями забезпечило необхідні рівні очищення підземних вод у разі низької або середньої концентрації урану (до 0,3—0,4 мг/дм³). Для більш високих концентрацій забруднювачів потрібні три зміщені ряди або більше.

ПІДСУМКИ

Важливим завданням сучасної хімічної науки та передових ресурсозберігаючих технологій є розробка дешевих і ефективних сорбентів з регульованими властивостями. На підставі фізико-хімічних уявлень про механізми процесів сорбції сполук важких металів і радіонуклідів на поверхні шаруватих силікатів описано системний підхід до цілеспрямованого регулювання сорбційних властивостей шаруватих силікатів при модифікуванні їх поверхні різними методами для можливого застосування в природоохоронних технологіях. У монографії наведено фізико-хімічне обґрунтування сорбційних властивостей модифікованих шаруватих силікатів з аналізом поруваної структури одержаних сорбентів, будови активних сорбційних центрів на їхній поверхні та механізму процесів сорбції по відношенню до сполук важких металів і радіонуклідів. Одержані органофілізовані, піларовані та модифіковані частинками нанорозмірного заліза шаруваті силікати є дешевими сорбційними матеріалами для очищення поверхневих, підземних і стічних вод різних типів.

Визначено, що хімія поверхні шаруватих силікатів відіграє важливу роль при формуванні структури модифікуючих шарів ПАР на поверхні шаруватих силікатів. Установлено, що структура поверхневого шару ПАР органофілізованих силікатів є основним чинником підвищення їхньої сорбційної здатності щодо катіонних і аніонних форм ВМ і РН. Уперше зазначено можливість регулювання у достатньо широких межах сорбції тих чи інших форм ВМ і РН залежно від структури поверхневого шару.

Показано, що підвищення селективності інтеркальованих набухаючих смектитів щодо катіонних форм ВМ і РН можливе з використанням комплексних іонів, які мають центральне ядро з катіонами одного типу, та складних комплексних іонів з ядрами змішаного типу як інтеркалянтів. Уперше визначено ефективність піларованих шаруватих силікатів щодо селективного вилучення аніонних форм U(VI) з мінералізованих вод та встановлено ряд залежності сорбційних характеристик пілар-глин: $Ti > Fe > Zr > Al$.

Розроблено ефективні композиційні сорбенти на основі шаруватих силікатів і нанорозмірного нуль-валентного заліза з підвищеними стабільністю та сорбційними властивостями для вилучення з розчинів усіх форм ВМ і РН. Уперше встановлено високі сорбційні характеристики композиційних сорбентів на основі шаруватих силікатів і нанорозмірного нуль-валентного заліза у широкому діапазоні рН та показано можливість їх використання при очищенні різних типів поверхневих і підземних вод. Уперше показано, що за селективністю катіони ВМ утворюють ряд $Cu > Zn > Co > Cd$. Визначено роль дисперсної матриці на основі шаруватих силікатів як стабілізуючого компонента високо-реакційноздатного нанодисперсного заліза у композиційному сорбенті. Проаналізовано роль складної структури ядро—оболонка іммобілізованих на поверхні наночастинок заліза у процесах сорбції-відновлення іонів хрому та урану. З'ясовано можливість керування основними характеристиками нанорозмірних частинок заліза на момент їх утворення при одержанні композиційного сорбенту в результаті регулювання значень гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні дисперсних силікатів при введенні до реакційної суміші ПАР. Показано, що органофілізація поверхні частинок мінералу з використанням катіонного ПАР дає змогу отримати композиційний матеріал з кращими сорбційними властивостями щодо ВМ і РН.

Одержані матеріали використано при спорудженні активного реакційноздатного бар'єра для захисту підземних вод від забруднення сполуками урану поблизу найбільшого діючого хвостосховища з відходами сірчаноокисlotної переробки уранових руд на гідрометалургійному заводі у м. Жовті Води на Східному гірничозбагачувальному комбінаті. Моніторингом екологічної ситуації в районі бар'єра встановлено ефективність його дії щодо токсичних сполук урану.

CONCLUSION

The monograph was devoted to the development based on the evolution of physico — chemical ideas about the mechanism of sorption processes of the system approach to purposeful regulation of sorption properties of layer silicates at their modification for removal of heavy metal compounds and radionuclides.

To improve the sorption properties of layered silicates, increase their selectivity, and expand the scope of their possible application in environmental protection technologies, the surface of layered silicates was modified with the use of surfactants, intercalation of complex cations in the interlayer space of minerals of the smectite group, application of nanoparticles of active metals to the surface, etc.

It was shown that the modification of the surface of layered silicates using cationic surfactants allows targeted changes in the hydrophilicity of the surface of layered silicates, which is promising for sorption extraction of not only cations but also toxicants in their anionic forms (chromium and uranium compounds). It has been established that pillared montmorillonite has mainly anion exchange properties, so the anionic forms of uranium, which predominate in mineralized waters, are selectively removed by samples of pillar bentonite. Composite sorbents based on nanosized zero-valent iron and dispersed silicates with increased stability and sorption properties to heavy metals and radionuclides were obtained. Possibilities of controlling the main characteristics of nanosized iron particles at the moment of their formation in obtaining a composite sorbent were studied by adjusting the values of hydrophilic — hydrophobic balance of the surface of dispersed silicates when introduced into the reaction mixture of surfactants.

Conclusion

Successful purposeful regulation of the surface properties of layered silicates during their modification by various methods made it possible to expand the scope of application of new sorption materials for the treatment of surface, underground, and wastewater of various types, contaminated with compounds of heavy metals and radionuclides.

The monograph presents the results of the practical use of zero-valent iron to purify water from uranium compounds and proves its effectiveness on underground active reactive barriers built near the uranium ore processing tailings in the city of Zhovti Vody.

The monograph is intended for specialists in the field of physical and colloidal chemistry, radiochemistry, and ecology, and will also be useful for teachers and students of universities specializing in chemical and environmental departments.

СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ

АПТЕС	— 3-амінопропілтриет-оксисилан, АРТЕС	ПГ	— палигорськіт
ВМ	— важкі метали	ПГК	— полігідроксокомплекс
ГДК	— гранично допустима концентрація	ПЕШ	— подвійний електричний шар
ГДТМА	— гексадецилтриметил-амоній бромід, НДТМА	ПОЄ	— повна обмінна ємність
ДРС	— динамічне розсіювання світла	ПРБ	— проникний реакційний бар'єр
ЕДА	— етилендіаміноцтова кислота	РАВ	— радіоактивні відходи
ЕДТА	— етилендіамінтетрацтова кислота	РН	— радіонукліди
ЕПР	— електронний парамагнітний резонанс	РФА	— рентенофазовий аналіз
ІЧ	— інфрачервона спектроскопія	ФК	— фульвокислоти
КПАР	— катіонна поверхнево-активна речовина	ЯМР	— ядерний магнітний резонанс
КОЄ	— катіонообмінна ємність	ЯПЦ	— ядерно-паливний цикл
КТ	— каолініт	ВН	— метод Barret Joynер Halenda
М	— метал (Al, Fe, Ti, Zr)	BSM	— basic Stern model, модель Штерна
ММТ	— монтморилоніт	ССМ	— constant capacitance model, (розширена) модель постійної ємності
МПК	— модель поверхневого комплексоутворення	СЕС	— cation exchange capacity, катіонообмінна ємність
МПЄ	— модель постійної ємності	DDLМ	— diffuse double layer model, модель дифузного подвійного електричного шару
ННЗ	— нуль-валентне нанодисперсне залізо	ЕМ	— electrostatic model, електростатична модель
нНВЗ	— нанорозмірне нуль-валентне залізо	EXAFS	— extended X-ray absorption fine structure, далека тонка структура рентгенівського спектра поглинання
НТА	— нітрилотриоцтова кислота		
ПАР	— поверхнево-активна речовина		

Список прийнятих скорочень і позначень

NEM	— non-electrostatic model, неелектростатична модель	TEM	— transmission electron microscopy, просвічувальна електронна мікроскопія
nZVI	— nanoscale zero-valent iron, нанорозмірне нуль-валентне залізо	TG	— thermogravimetry, термогравіметричний аналіз
PILC	— pillared interlayered clay, стовпчастий глинистий мінерал	TLM	— triple layer model, тришарова модель
SEM	— scanning electron microscopy, сканувальна електронна мікроскопія	XANES	— X-ray absorption near edge structure, біляпорогова тонка структура рентгенівського спектра поглинання
2SPNE SC/CE	— 2 site protolysis non electrostatic surface complexation and cation exchange, модель двоцентрового протолізу неелектростатичного поверхневого комплексоутворення та катіонного обміну	$S_{\text{пит}}$	— питома поверхня, збережена за рівнянням Брунауера — Еммета — Теллера
		V_{Σ}	— сумарний об'єм пор, $\text{см}^3/\text{г}$
		V_{μ}	— об'єм мікропор, $\text{см}^3/\text{г}$

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Богданов Р.В., Кузнецов Р.А. Исследование алюмосиликофосфатных геокерамик как матриц для иммобилизации фракционированных отходов ^{90}Sr и ^{137}Cs . *Радиохимия*. 2006. Т. 48, № 2. С. 185—192.
2. Гаррелс Р.М., Крайст Ч.Л. Растворы, минералы, равновесия. Москва: Мир, 1968. 368 с.
3. Голембіовський А.О., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. та ін. Вилучення сполук U(VI) з вод з використанням органоглин. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*. 2011. № 6. С. 154—158.
4. Грим Р.Е. Минералогия и практическое использование глин. Москва: Мир, 1967. 511 с.
5. Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. Москва: Атомиздат, 1978. 336 с.
6. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. Москва: Химия, 1976. 568 с.
7. Дистанов У.Г., Михайлов А.С., Конюхова Т.П. и др. Природные сорбенты СССР. Москва: Недра, 1990. 208 с.
8. Добыча и переработка урановых руд в Украине; под ред. А.П. Чернова. Киев: АДЕФ-Украина, 2001. 238 с.
9. Жданюк Н.В., Ковальчук І.А., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів кобальту (II) та урану (VI) залізовмісними нанокompозитами на основі палигорськіту. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2019. Т. 10, № 1. С. 48—58.
10. Каолины Украины: справочник; под ред. Ф.Д. Овчаренка. Киев: Наукова думка, 1982. 367 с.
11. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука. Сиб. предпр. РАН, 1999. 470 с.
12. Коваленко Г.Д., Волошин В.С. Основы радиационной экологии. Мариуполь: Рената, 2009. 298 с.
13. Ковальчук І.А., Хлопась О.О., Корнілович Б.Ю. та ін. Очищення уранвмісних підземних вод мікробіологічним методом. *Доповіді НАН України*. 2011а. № 10. С. 175—180.
14. Ковальчук І.А., Голембіовський А.О., Корнілович Б.Ю. Сорбція іонів Cr(VI) та U(VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами. *Доповіді НАН України*. 2011б. № 11. С. 131—136.
15. Ковальчук І.А., Лагута А.М., Корнілович Б.Ю. та ін. Органофілізовані шаруваті силікати для видалення сполук урану (VI) з мінералізованих вод. *Хімія, фізика та технологія поверхні*. 2020. Т. 11, № 2. С. 215—227.

16. Колябина І., Субботін А., Деревська К., Шумлянський В. Мінеральні сорбенти для захисного шару при поверхневих сховищах радіоактивних відходів. Київ: Логос, 2011. 208 с.
17. Комаров В.И., Молохов М.Н., Сорокин А.А. и др. Остекловывание радиоактивных отходов с использованием СВЧ-энергии. *Атомная энергия*. 2005. Т. 98. С. 288—293.
18. Коновалов Э.Е., Богданович Н.Г., Скоморохова С.Н. и др. Геоцементный камень — устойчивый матричный материал для иммобилизации радиоактивных отходов. *Радиохимия*. 2006. Т. 48, № 1. С. 74—77.
19. Корнилов А.Н., Рябчиков С.Г. Отходы уранодобывающей промышленности (радиационно-гигиенические аспекты). Москва: Энергоатомиздат, 1992. 168 с.
20. Корнилович Б.Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов. Київ: Наукова думка, 1994. 127 с.
21. Корнилович Б.Ю. Некоторые аспекты развития прикладной радиохимии и радиоэкологии. *Украинский химический журнал*. 2006. Т. 72, № 5. С. 3—10.
22. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Ковальчук И.А. Влияние фульвокислот на взаимодействие U(VI) с глинистыми компонентами почв. *Радиохимия*. 2001. Т. 43, № 5. С. 464—467.
23. Корнилович Б.Ю., Пшинко Г.Н., Боголепов А.А. Влияние ЭДТА и НТА на сорбцию U(VI) глинистыми компонентами почв. *Радиохимия*. 2006. Т. 48, № 6. С. 525—528.
24. Корнілович Б.Ю., Сорокін О.Г., Павленко В.М., Кошик Ю.Й. Природоохоронні технології в урановидобувній та переробній промисловості. Київ: Норма, 2011. 156 с.
25. Корнілович Б.Ю., Кошик Ю.Й., Ковальчук І.А. та ін. Захист підземних вод від забруднення сполуками урану за допомогою проникних реакційних бар'єрів. *Доповіді НАН України*. 2016. № 3. С. 113—120.
26. Кочубей Д.И. EXAFS — спектроскопия катализаторов. Новосибирск: ВО «Наука». Сибирская издательская фирма, 1992. 145 с.
27. Ласкорин Б.Н., Стрелко В.В., Стражеско Д.Н., Денисов В.И. Сорбенты на основе силикагеля в радиохимии. Москва: Атомиздат, 1977. 304 с.
28. Либау Ф. Структурная химия силикатов. Москва: Мир, 1988. 412 с.
29. Минералогическая энциклопедия; под. ред. К. Фрея. Ленинград: Недра, 1985. 512 с.
30. Мосинец В.Н., Авдеев О.К., Мельниченко В.М. Безотходная технология добычи радиоактивных руд. Москва: Энергоатомиздат, 1987. 240 с.
31. Неймарк И.Е. Синтетические минеральные адсорбенты и носители катализаторов. Киев: Наукова думка, 1982. 216 с.
32. Несмеянов А.Н. Радиохимия. Москва: Химия, 1978. 560 с.
33. Никифоров А.С., Куличенко В.В., Жихарев М.И. Обезвреживание жидких радиоактивных отходов. Москва: Энергоатомиздат, 1985. 184 с.
34. Овчаренко Ф.Д. Фізична хімія дисперсних мінералів. Київ: Наукова думка, 1997. 128 с.
35. Осадчий В.І., Набиванець Б.Й., Линник П.М. та ін. Процеси формування хімічного складу поверхневих вод. Київ: Ніка-Центр, 2013. 240 с.

36. Пат. 85635 України. Спосіб ремедіації ґрунту. Б.Ю. Корнілович, О.Л. Маковецький, В.А. Завгородній, І.А. Ковальчук, Л.М. Спасьонова. Опубл. 10.02.2009, Бюл. 3.
37. Пенкаля Т. Очерки кристаллохимии. Ленинград: Химия, 1974. 496 с.
38. Пилипенко А.Т., Корнілович Б.Ю., Васильев Н.Г. и др. Аквакомплексы меди (II) на боковых гранях каолинита и их изменение в процессе механической активации. *Доклады АН УССР. Сер. Б.* 1987. № 1. С. 52—54.
39. Пилипенко А.Т., Васильев Н.Г., Трачевский В.В. и др. Аквакаолиновые комплексы катионов переходных металлов. *Доклады АН УССР. Сер. Б.* 1988. № 5. С. 58—60.
40. Пилипенко А.Т., Корнілович Б.Ю., Лысенко В.И. и др. Аквакомплексы меди (II) на поверхности активированных каолинитов. *Доклады АН СССР.* 1989. № 6. С. 1408—1411.
41. Племянников М.М., Яценко А.П., Корнілович Б.Ю. Хімія і технологія кераміки. Високотемпературні процеси: навч. посібник; під ред. Б.Ю. Корніловича. Київ: Освіта України, 2016. 183 с.
42. Поляков Е.В., Егоров Ю.В. Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах. *Успехи химии.* 2003. Т. 72, № 11. С. 1103—1114.
43. Практикум по технологии керамики: учеб. пособие для вузов; под ред. И.Я. Гузмана, Москва: ООРИФ «Стройматериалы», 2003. 336 с.
44. Рентгеновские методы изучения и структура глинистых минералов; под. ред. Г. Брауна. Москва: Мир, 1965. 600 с.
45. Сапожников Ю.А., Алиев Р.А., Калмыков С.Н. Радиоактивность окружающей среды. Москва: БИНОМ, 2006. 286 с.
46. Селективная сорбция и катализ на активных углях и неорганических ионитах; под. ред. В.В. Стрелка. Киев: Наукова думка, 2008. 303 с.
47. Спасьонова Л.М., Павленко В.М., Корнілович Б.Ю. та ін. Структуроутворення в керамічних матрицях для іммобілізації цезію. *Наукові вісті НТУУ «КПІ».* 2012. № 3. С. 127—132.
48. Структурообразование в дисперсиях слоистых силикатов; под. ред. С.П. Ничипоренко. Киев: Наукова думка, 1978. 204 с.
49. Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д. Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наукова думка, 1975. 352 с.
50. Тарасевич Ю.І. Природні сорбенти в процесах очистки води. Київ: Наукова думка, 1981. 207 с.
51. Тарасевич Ю.І. Поверхневі явища на дисперсних мінералах. Київ: Наукова думка, 2011. 390 с.
52. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. Москва: Изд-во МГУ, 2000. 336 с.
53. Тобілко В.Ю., Корнілович Б.Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* 2015. Т. 4, № 5(76). С. 22—27.
54. Уоррел У. Глины и керамическое сырье. Москва: Мир, 1978. 240 с.
55. Уэллс А. Структурная неорганическая химия. Т. 3. Москва: Мир, 1988. 564 с.
56. Физика и химия поверхности. Кн. 2. Химия поверхности (в 3 т.). Т. 1; под ред. Н.Т. Картеля, В.В. Лобанова. Киев: Интерсервис, 2018. 636 с.
57. Физика и химия поверхности. Кн. 2. Химия поверхности (в 3 т.). Т. 2; под ред. Н.Т. Картеля, В.В. Лобанова. Киев: Интерсервис, 2018. 476 с.

58. Химия актиноидов. Т. 1; под. ред. Дж. Каца, Г. Сиборга, Л. Морсса. Москва, 1991. 525 с.
59. Химия окружающей среды; под. ред. Дж. Бокриса. Москва: Химия, 1982. 671 с.
60. Червонный А.Д., Червонная Н.А. Перспективы использования синтетического кальциевого алюмосиликата для иммобилизации радиоактивных отходов. *Радиохимия*. 2004. Т. 46, № 2. С. 176—183.
61. Abd-Elfattah A., Wada K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials. *Journal of Soil Science*. 1981. Vol. 32, N 2. P. 271—283.
62. Abou-Mesalam M.M. Applications of inorganic ion exchangers: II — Adsorption of some heavy metal ions from their aqueous waste solution using synthetic iron (III) titanate. *Adsorption*. 2004. Vol. 10, N 1. P. 87—92.
63. Aceman S., Lahav N., Yariv S. A thermo-XRD-study of Al-pillared smectites differing in source of charge, obtained in dialyzed, non-dialyzed and washed systems. *Applied Clay Science*. 2000. Vol. 17, N 3—4. P. 99—126.
64. Ainiwaer M., Zhang T., Zhang N. et al. Synergistic removal of As (III) and Cd (II) by sepiolite-modified nanoscale zero-valent iron and a related mechanistic study. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 319. 115658.
65. Ajouyed O., Hurel C., Ammari M. et al. Sorption of Cr (VI) onto natural iron and aluminum (oxy) hydroxides: Effects of pH, ionic strength and initial concentration. *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 174, N 1—3. P. 616—622.
66. Altin O., Özbelge H.Ö., Doğu T. Use of general purpose adsorption isotherms for heavy metal-clay mineral interactions. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 198, N 1. P. 130—140.
67. Altmaier M., Yalçıntaş E., Gaona X. et al. Solubility of U (VI) in chloride solutions. I. The stable oxides/hydroxides in NaCl systems, solubility products, hydrolysis constants and SIT coefficients. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017. Vol. 114, N 4. P. 2—13.
68. Alvarez-Ayuso E., Garcia-Sanchez A. Removal of cadmium from aqueous solutions by palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 147, N 1—2. P. 594—600.
69. Alvarez-Puebla R.A., Aisa C., Blasco J. et al. Copper heterogeneous nucleation on a palygorskite clay: an XRD, EXAFS and molecular modeling study. *Applied Clay Science*. 2004. Vol. 25, N 1—2. P. 103—110.
70. Amphlett C.B., McDonald L.A., Redman M.J. Synthetic inorganic ion-exchange materials. II Hydrous zirconium oxide and other oxides. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 1958. Vol. 6, N 3. P. 236—245.
71. Aouad A., Mandalia T., Bergaya F. A novel method of Al-pillared montmorillonite preparation for potential industrial up-scaling. *Applied Clay Science*. 2005. Vol. 19, N 1—4. P. 175—182.
72. Arfaoui S., Frini-Srasra N., Srasra E. Modelling of the adsorption of the chromium ion by modified clays. *Desalination*. 2008. Vol. 222, N 1—3. P. 474—481.
73. Atkin R., Craig V.S.J., Wanless E.J. et al. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid-aqueous interface. *Advanced in Colloid and Interface Science*. 2003. Vol. 103, N 3. P. 219—304.
74. Avena M.J., De Pauli C.P. Proton adsorption and electrokinetics of an Argentinean montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1998. Vol. 202, N 1. P. 195—204.

75. Aytas S., Akyil S., Eral M. Adsorption and thermodynamic behavior of uranium on natural zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2004. Vol. 260, N 1. P. 119–125.
76. Baeyens B., Bradbury M.H. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na- montmorillonite. 1. Titration and sorption measurements. *Journal Contaminant Hydrology*. 1997. Vol. 27, N 3–4. P. 199–222.
77. Baeyens B., Fernandes M.M. Adsorption of heavy *Metals* including radionuclides. In: *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals*. Amsterdam: Elsevier. 2018. Vol. 9. P. 125–172.
78. Bao L., Guo F., Wang H. et al. Functionalization of clay surface for the removal of uranium from water. *Methods X*. 2021. Vol. 8. 101275.
79. Barbier F., Duc G., Petit-Ramel M. Adsorption of lead and cadmium ions from aqueous solution to the montmorillonite/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. Vol. 166, N 1–3. P. 153–159.
80. Bergaya F., Theng B.K., Lagaly G. *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2006. 1246 p.
81. Bergaya F., Lagaly G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 1–19.
82. Bergaya F., Lagaly G., Vayer M. Cation and anion exchange. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 333–359.
83. Bernhard G.J., Geipel G., Brendler V. et al. Uranium speciation in water of different uranium mining areas. *Journal of Alloys and Compounds*. 1998, Vol. 271–273. P. 201–205.
84. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Adsorption of a few heavy *Metals* on natural and modified kaolinite and montmorillonite: a review. *Advanced in Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 140, N 2. P. 114–131.
85. Bhowmick S., Chakraborty S., Mondal P. et al. Montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of arsenic from aqueous solution: Kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 243. P. 14–23.
86. Billingham J., Breen C., Rawson J.O. et al. Adsorption of polycations on clays: a comparative in situ study using ^{133}Cs and ^{23}Na solution phase NMR. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1997. Vol. 193, N 2. P. 183–189.
87. Blowes D.W., Ptacek C.J., Jambor J.L. In situ remediation of chromate contaminated groundwater using permeable reactive walls: Laboratory studies. *Environmental Science and Technology*. 1997. Vol. 31, N 12. P. 3348–3357.
88. Bockris J.O. *Environmental Chemistry*. Moscow, Russia: Khimiia Publishers, 1982. 672 p.
89. Bondarieva A.I., Tobilko V.Yu., Kholodko Yu.M. et al. Efficient removal of arsenic (V) from water using iron-containing nanocomposites based on kaolinite. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. Vol. 1. P. 11–18.
90. Bors J., Dultz S., Riebe B. Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of ionic fission products. *Applied Clay Science*. 2000. Vol. 16, N 1–2. P. 1–13.
91. Boulton K.A., Cowper M.M., Heath T.G. et al. Towards an understanding of the sorption of U (VI) and Se (IV) on sodium bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*. 1998. Vol. 35, N 1–3. P. 141–150.

92. Bourg I.C., Sposito G., Bourg A.C.M. Modeling the acid — base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 312, N 2. P. 297—310.
93. Bourg I.C., Sposito G. Ion exchange phenomena. In: Handbook of Soil Sciences. Properties and Processes. 2-nd ed. London: CRC Press, 2011. P. 1—16.
94. Bowman R.S. Applications of surfactant-modified zeolites to environmental remediation. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2003. Vol. 61, N 1—3. P. 43—56.
95. Bradbury M.H., Baeyens B. A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na- montmorillonite, part 2: modelling. *Journal of Contaminant Hydrology*. 1997. Vol. 27, N 3—4. P. 223—248.
96. Bradbury M.H., Baeyens B. Sorption of Eu on Na- and Ca-montmorillonites: experimental investigations and modelling with cation exchange and surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2002. Vol. 66, N 13. P. 2325—2334.
97. Bradbury M.H., Baeyens B. Modelling the sorption of Mn(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Eu(III), Am(III), Sn(IV), Th(IV), Np(V) and U(VI) on montmorillonite: linear free energy relationships and estimates of surface binding constants for some selected heavy metals and actinides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, N 4. P. 875—892.
98. Bradbury M.H., Baeyens B. Modelling sorption data for the actinides Am (III), Np (V) and Pa (V) on montmorillonite. *Radiochimica Acta*. 2006. Vol. 94, N 9. P. 619—625.
99. Bradbury M.H., Baeyens B. Sorption modelling on illite. Part I: titration measurements and the sorption of Ni, Co, Eu and Sn. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009a. Vol. 73, N 4. P. 990—1003.
100. Bradbury M.H., Baeyens B. Sorption modelling on illite. Part II: actinide sorption and linear free energy relationships. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2009b. Vol. 73, N 4. P. 1004—1013.
101. Bradbury M.H., Baeyens B. Predictive sorption modelling of Ni (II), Co (II), Eu (III), Th (IV) and U (VI) on MX-80 bentonite and Opalinus Clay: A «bottom-up» approach. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 52, N 1—2. P. 27—33.
102. Brindley G., Brown G. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. London: Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1980. Vol. 5. 496 p.
103. Brixie J.M., Boyd S.A. Treatment of contaminated soils with organoclays to reduce leachable pentachlorophenol. *Journal of Environmental Quality*. 1994. Vol. 23, N 6. P. 1283—1290.
104. Brum M.C., Capitaneo J.L., Oliveira J.F. Removal of hexavalent chromium from water by adsorption onto surfactant modified montmorillonite. *Minerals Engineering*. 2010. Vol. 23, N 3. P. 270—272.
105. Bryleva E.Y., Vodolazkaya N.A., Mchedlov-Petrosyan N.O. et al. Interfacial properties of cetyltrimethylammonium-coated SiO₂ nanoparticles in aqueous media as studied by using different indicator dyes. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007. Vol. 316, N 2. P. 712.
106. Campos B., Aguilar-Carrillo J., Algarra M. et al. Adsorption of uranyl ions on kaolinite, montmorillonite, humic acid and composite clay material. *Applied Clay Science*. 2013. Vol. 85. P. 53—63.
107. Canizares P., Valverde J.L., Sun Kou M.R. et al. Synthesis and characterization of PILCs with single and mixed oxide pillars prepared from two diffe-

- rent bentonites. A comparative study. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1999. Vol. 29, N 3. P. 267—281.
108. Cardoso V.A., Souza A.G., Sartoratto P.P.C. et al. The ionic exchange process of cobalt, nickel and copper (II) in alkaline and acid-layered titanates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2004. Vol. 248, N 1. P. 145—149.
109. Catalano J.G., Brown Jr.G.E. Uranyl adsorption onto montmorillonite: Evaluation of binding sites and carbonate complexation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, N 12. P. 2995—3005.
110. Çevirim-Papaioannou N., Yalçıntaş E., Gaona X. et al. Redox chemistry of uranium in reducing, dilute to concentrated NaCl solutions. *Applied Geochemistry*. 2018. Vol. 98. P. 286—300.
111. Chang D., Chen T., Liu H. et al. A new approach to prepare ZVI and its application in removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 244. P. 264—272.
112. Chekli L., Bayatsarmadi B., Sekine R. et al. Analytical characterisation of nanoscale zero-valent iron: A methodological review. *Analytica Chimica Acta*. 2016. Vol. 903. P. 13—35.
113. Chen A., Shang C., Shao J. et al. The application of iron-based technologies in uranium remediation: a review. *Science of The Total Environment*. 2017. Vol. 575. P. 1291—1306.
114. Chen H., Zhao Y., Wang A. Removal of Cu (II) from aqueous solution by Adsorption onto acid-activated palygorskite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007. Vol. 149, N 2. P. 346—354.
115. Chen L., He B.Y., He S. et al. Fe—Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its Adsorption mechanism. *Powder Technology*. 2012. Vol. 227. P. 3—8.
116. Chen Z., Luan Z., Fan J. et al. Effect of thermal treatment on the formation and transformation of Keggin Al_{13} and Al_{30} species in hydrolytic polymeric aluminium solutions. *Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 292, N 2—3. P. 110—118.
117. Chisholm-Brause C.J., Berg J.M., Little K.M. et al. Uranium sorption by smectites: spectroscopic assessment of thermodynamic modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 277, N 2. P. 366—382.
118. Chiu C.W., Liao Y.L., Lin J.J. Mg—Al layered doublehydroxides intercalated with polyetheramidoacids and exhibiting a pH-responsive releasing property. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2012. Vol. 51, N 1. P. 581—586.
119. Chiu C.-W., Huang T.-K., Wang Y.-C. et al. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*. 2014. Vol. 39, N 3. P. 443—485.
120. Churchman G.J. Formation of complexes between bentonite and different cationic polyelectrolytes and their use as sorbents for non-ionic and anionic pollutants. *Applied Clay Science*. 2002. Vol. 21, N 3—4. P. 177—189.
121. Cioffi R., Costanzo S., Maffucci L. et al. Adsorption of the organic fraction of a tannery sludge by means of organophilic bentonite. *Environmental Technology*. 2001. Vol. 22, N 1. P. 83—89.
122. Cooper C., Jiang J.Q., Ouki S. Preliminary evaluation of polymeric Fe- and Al-modified clays as adsorbents for heavy metal removal in water treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2002. Vol. 77, N 5. P. 546—551.

123. Crane R.A., Scott T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 211–212, P. 112–125.
124. Cundy A.B., Hopkinson L., Whitby R.L.D. Use of iron-based technologies in contaminated land and groundwater remediation: a review. *Science of The Total Environment*. 2008. Vol. 400, N 1–3. P. 42–51.
125. Dähn R., Baeyens B., Bradbury M.H. Investigation of the different binding edge sites for Zn on montmorillonite using P-EXAFS — The strong/weak site concept in the 2SPNE SC/CE sorption model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. Vol. 75, N 18. P. 5154–5168.
126. Del Castillo H.L., Gil A., Grange P. Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium pillared montmorillonites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 1997. Vol. 58, N 7. P. 1053–1062.
127. Del Riego A., Herrero I., Pesquera C. et al. Preparation of PILC-Al through dialysis bags: a comparative study. *Applied Clay Science*. 1994. Vol. 9, N 3. P. 189–197.
128. Ding C., Cheng W., Nie X. et al. Reactivity of carbonized fungi supported nanoscale zero-valent iron toward U(VI) influenced by naturally occurring ions. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017. Vol. 61. P. 236–243.
129. Donat R. The removal of uranium (VI) from aqueous solutions onto natural sepiolite. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2009. Vol. 41, N 7. P. 829–835.
130. Dou B., Dupont V., Pan W. et al. Removal of aqueous toxic Hg(II) by synthesized TiO₂ nanoparticles and TiO₂/montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 166, N 2. P. 631–638.
131. Dultz S., Bors J. Organophilic bentonites as adsorbents for radionuclides: I. Adsorption of anionic and cationic fission products. *Applied Clay Science*. 2000. Vol. 16, N 1–2. P. 15–29.
132. Dzombak D.A., Morel F.M.M. Surface complexation modelling: Hydrous ferric oxide. New York: Wiley–Interscience, 1990. 416 p.
133. Falayi T., Ntuli F. Removal of heavy metals and neutralisation of acid mine drainage with un-activated attapulgite. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2014. Vol. 20, N 4. P. 1285–1292.
134. Farrell J., Bostick W.D., Jarabek R.J. et al. Uranium removal from ground water using zero-valent iron media. *Ground Water*. 1999. Vol. 37, N 4. P. 618–624.
135. Fernando W.A.M., Ilankoon I.M.S.K., Syed T.H. et al. Challenges and opportunities in the removal of sulphate ions in contaminated mine water: A review. *Mineral Engineering*. 2018. Vol. 117. P. 74–90.
136. Fetter G., Heredia G., Velazquez L.A. et al. Synthesis of aluminium-pillared montmorillonites using highly concentrated clay suspensions. *Applied Catalysis A: General*. 1997. Vol. 162, N 1–2. P. 42–45.
137. Filip J., Karlický F., Marusak Z. et al. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: mechanism and kinetics. *Journal of Physical Chemistry: C*. 2014. Vol. 118, N 25. P. 13817–13825.
138. Ford R.G. Chemisorption and precipitation reactions. In: Handbook of Soil Sciences. Properties and Processes. 2-nd ed. Eds P.M. Huang, Y. Li, M.E. Summer. London: CRC Press, 2011. P. 17–21.

139. Frini N., Crespin M., Trabelsi M. et al. Preliminary results on the properties of pillared clays by mixed Al-Cu solutions. *Applied Clay Science*. 1997. Vol. 12, N 3. P. 281–292.
140. Fritzen M.B., Souza A.J., Silva T.A.G. et al. Distribution of hexavalent Cr species across the clay mineral surface–water interface. *Journal Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 296, N 2. P. 465–471.
141. Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 267. P. 194–205.
142. Fu R., Yang Y., Xu Z. et al. The removal of chromium (VI) and lead (II) from groundwater using sepiolite-supported nanoscale zero-valent iron (S-NZVI). *Chemosphere*. 2015. Vol. 138. P. 726–734.
143. Fujiwara K., Yamana H., Fujii T. et al. Solubility Product of Hexavalent Uranium Hydrated Oxide. *Journal of Nuclear Science and Technology*. 2005. Vol. 42, N 3. P. 289–294.
144. Furnare L.J., Vailionis A., Strawn D.G. Polarized XANES and EXAFS spectroscopic investigation into copper (II) complexes on vermiculite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2005. Vol. 69, N 22. P. 5219–5231.
145. Gajowiak A., Gładysz-Plaska A., Sternik D. et al. Sorption of uranyl ions on organosepiolite. *Chemical Engineering Journal*. 2013. Vol. 219. P. 459–468.
146. Galan E., Singer A. Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. Vol. 3. Amsterdam: Elsevier, 2011. 520 p.
147. Gao R., Hu P., Dai Y. et al. Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by a novel sulfide-modified nanoscale zero-valent iron supported on kaolinite: treatment efficiency, kinetics and mechanisms. *Applied Surface Science*. 2022. Vol. 602. P. 154353.
148. Gates W.P. X-ray Absorption Spectroscopy. In: Handbook of Clay Sciences. Amsterdam: Elsevir, 2013. Vol. 5. P. 137–160.
149. Gavrilesco M., Pavel L.V., Cretescu I. Characterization and remediation of soils contaminated with uranium. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 163, N 2–3. P. 475–510.
150. Gil A., Korili S.A., Trujillano R. et al. Pillared clays and related catalysts. London: Springer, 2010. 522 p.
151. Gładysz-Plaska A., Grabias E., Majdan M. Simultaneous adsorption of uranium (VI) and phosphate on red clay. *Progress in Nuclear Energy*. 2018. Vol. 104. P. 150–159.
152. Goncharuk V.V., Kornilovich B.Yu., Pavlenko V.M. et al. Uranium compounds purification from natural water and wastewater. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2001. Vol. 23. P. 44–50.
153. Gräfe M., Singh B., Balasubramanian M. Surface speciation of Cd(II) and Pb(II) on kaolinite by XAFS spectroscopy. *Journal Colloid Interface Science*. 2007. Vol. 315, N 1. P. 21–32.
154. Groza N., Radulescu R., Panturu E. et al. Zero-Valent Iron Used for Radioactive Waste Water Treatment. *Chemical Bulletin «Politehnica» University of Timișoara*. 2009. Vol. 54. P. 21–25.
155. Gu B., Liang L., Dickey M. J. et al. Reductive precipitation of uranium (VI) by zero-valent iron. *Environmental Science and Technology*. 1998. Vol. 32, N 21. P. 3366–3373.

156. Guerra D.L., Airoldi C., Lemos V.P. et al. Adsorptive, thermodynamic and kinetic performances of Al/Ti and Al/Zr-pillared clays from the Brazilian Amazon region for zinc cation removal. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 155, N 1–2. P. 230–242.
157. Guo H., Jing X., Zhang L. et al. Preparation of inorganic–organic pillared montmorillonite using ultrasonic treatment. *Journal of Material Science*. 2007. Vol. 42. P. 6951.
158. Guo X., Yang Z., Don H. et al. Simple combination of oxidants with zero-valent-iron (ZVI) achieved very rapid and highly efficient removal of heavy metals from water. *Water Reserch*. 2016. Vol. 88. P. 671–680.
159. Guo Y., Li G., Zhao C.-W. et al. High-concentration e-Al13 nanoclusters sol prepared by chemical synthesis and membrane distillation concentration process. *Separation and Purification Technology*. 2009. Vol. 69, N 2. P. 221–223.
160. Guo Z., Li Y., Wu W. Sorption of U (VI) on goethite: effects of pH, ionic strength, phosphate, carbonate and fulvic acid. *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. Vol. 67, N 6. P. 996–1000.
161. Gupta K., Ghosh U.C. Arsenic removal using hydrous nanostructure iron (III)—titanium (IV) binary mixed oxide from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2009. Vol. 161, N 2–3. P. 884–892.
162. Gustafsson J.P., Dässon E., Bäckström M. Towards a consistent geochemical model for prediction of uranium (VI) removal from groundwater by ferrihydrite. *Applied Geochemistry*. 2009. Vol. 24, N 3. P. 454–462.
163. Haggerty G., Bowman R.S. Sorption of chromate and other inorganic anions by organo-zeolite. *Environmental Science and Technology*. 1994. Vol. 28, N 3. P. 452–458.
164. Harris W., White G.N. X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification. In: *Methods of Soil Analysis*. Eds A.L. Ulery, L.R. Drees Madison, USA: John Wiley & Sons, 2008. P. 81–115.
165. Harsh J.B., Doner H.E. Specific adsorption of copper on a hydroxy-aluminum-montmorillonite complex. *Soil Science Society of America Journal*. 1984. Vol. 48, N 5. P. 1034–1039.
166. He H., You Q., Martens W.N. et al. Microstructure of HDTMA+-Modified Montmorillonite and its Influence on Sorption Characteristics. *Clays and Clay Minerals*. 2006. Vol. 54, N 6. P. 689–696.
167. He M., Zhu Y., Yang Y. et al. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solutions by palygorskite. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 54, N 3–4. P. 292–296.
168. Heller-Kallai L. Thermally modified clay minerals. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 411–433.
169. Hennig C., Reich T., Dahn R. et al. Structure of uranium sorption complexes at montmorillonite edge sites. *Radiochimica Acta*. 2002. Vol. 90, N 9. P. 653–657.
170. Hojiyev R., Ersever G., Karaağaçlıoğlu İ.E. et al. Changes on montmorillonite characteristics through modification. *Applied Clay Science*. 2016. Vol. 127–128. P. 105–110.
171. Houhoune F., Nibou D., Chegrouche S. et al. Behaviour of modified hexadecyltrimethylammonium bromide toward uranium species. *Journal of Environmental and Chemical Engineering*. 2016. Vol. 4, N 3. P. 3459–3467.

172. Hu B., Luo H. Adsorption of hexavalent chromium onto montmorillonite modified with hydroxyaluminum and cetyltrimethylammonium bromide. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 257, N 3. P. 769–775.
173. Hudson E.A., Terminello L.J., Viani B. et al. The Structure of U^{6+} Sorption Complexes on Vermiculite and Hydrobiotite. *Clays and Clay Minerals*. 1999. Vol. 47. P. 439–457.
174. Ilankoon I.M.S.K., Neethling S.J. Liquid spread mechanisms in packed beds and heaps. The separation of length and time scales due to particle porosity. *Minerals Engineering*. 2016. Vol. 86. P. 130–139.
175. Jackson T.A. The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: *Environmental Interactions of Clays*. Eds A. Parker, J.E. Rae. Berlin: Springer-Verlag, 1998. P. 93–205.
176. Jang J.-H., Dempsey B.A., Burgos W.D. Solubility of schoepite: Comparison and selection of complexation constants for U (VI). *Water Research*. 2006. Vol. 40, N 14. P. 2738–2746.
177. Jankovic L., Madejová J., Komadel P. et al. Characterization of systematically selected organo-montmorillonites for polymer nanocomposites. *Applied Clay Science*. 2011. Vol. 51, N 4. P. 438–444.
178. Janssen R.P.T., Bruggenwert M.G.M., Van Dijk G. et al. Lead ion adsorption on montmorillonite-Al hydroxide polymer systems. *European Journal of Soil Science*. 2007. Vol. 58, N 5. P. 1136–1144.
179. Jiang D., Zeng G., Huang D. et al. Remediation of contaminated soils by enhanced nanoscale zero-valent iron. *Environmental Reserch*. 2018. Vol. 163. P. 217–227.
180. Jin S.O., Jeon S.-W., Gillham R.W. et al. Effect of initial iron corrosion rate on long-term performance of iron permeable reactive barriers: Column experiments and numerical simulation. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2009. Vol. 103, N 3–4. P. 145–156.
181. Jing C., Li Y.L., Landsberger S. Review of soluble uranium removal by nanoscale valent iron. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 164. P. 65–72.
182. Jing C., Landsberger S., Li Y.L. The application of illite supported nanoscale zero valent iron for the treatment of uranium contaminated groundwater. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017. Vol. 175–176. P. 1–6.
183. Kamolpornwijit W., Liang L., West O.R. et al. Preferential flow path development and its influence on long-term PRB performance: Column study. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2003. Vol. 66, N 3–4. P. 161–178.
184. Karamalidis A.K., Dzombak D.A. Surface complexation modeling: gibbsite. Hoboken, New Jersey: Wiley. A John Wiley & Sons, Inc., 2010. 294 p.
185. Kausar A., Iqbal M., Javed A. et al. Dyes adsorption using clay and modified clay: a review. *Journal of Molecular Liquids*. 2018. Vol. 256. P. 395–407.
186. Keizer P., Bruggenwert M.G.M. Adsorption of heavy metals by clay-aluminum hydroxide complexes. In: *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Eds G.H. Bolt, M.F. de Boodt, M.H.B. Hayes, M.B. McBride. Eds. Dordrecht: Kluwer, 1991. P. 177–203.
187. Khraisheh M.A.M., Al-Degs Y.S., McMinn W.A.M. Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite. *Chemical Engineering Journal*. 2004. Vol. 99, N 2. P. 177–184.

188. Kilincarslan A., Akyil S. Uranium adsorption characteristic and thermodynamic behavior of clinoptilolite zeolite. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. 2005. Vol. 264. P. 541–548.
189. Kim H.-J., Phenrat T., Tilton R.D. et al. Effect of kaolinite, silica fines and pH on transport of polymer-modified zero valent iron nano-particles in heterogeneous porous media. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2012. Vol. 370, N 1. P. 1–10.
190. Kinniburgh D.G., Jackson M.L., Syers J.K. Adsorption of alkaline earth, transition and heavy metal cations by hydrous gels of iron and aluminium. *Soil Science Society of America Journal*. 1976. Vol. 40, N 5. P. 796–799.
191. Komadel P., Madejova J., Bujdak J. Preparation and properties of reduced-charge smectites: a review. *Clays and Clay Minerals*. 2005. Vol. 53. P. 313–334.
192. Komadel P., Madejova J. Acid activation of clay minerals. In: Handbook of clay science. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 385–409.
193. Kornilovych B., Wireman M., Caruso B. et al. The use of permeable reactive barrier against contaminated groundwater in Ukraine. *Central European Journal of Occupational and Environmental Medicine*. 2009. Vol. 15, N 1–2. P. 73–85.
194. Kornilovych B., Wireman M., Ubaldini S. et al. Uranium Removal from Groundwater by Permeable Reactive Barrier with Zero-Valent Iron and Organic Carbon Mixtures: Laboratory and Field Studies. *Metals*. 2018. Vol. 8(6). 408 p.
195. Kosmulski M. Chemical properties of material surfaces. New York: Marcel Dekker, Inc., 2001. 776 p.
196. Kotal M., Bhowmick A.K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recent advances and challenges. *Progress in Polymer Science*. 2015. Vol. 51. P. 127–187.
197. Kowal-Fouchard A., Drot R., Simoni E. et al. Use of spectroscopic techniques for uranium (VI) /montmorillonite interaction modeling. *Environmental Science and Technology*. 2004. Vol. 38, N 5. P. 1399–1407.
198. Kraepiel A.M.L., Keller K., Morel F.M.M. A model for metal adsorption on montmorillonite. *Journal of Colloid Interface Science*. 1999. Vol. 210, N 1. P. 43–54.
199. Kramer-Schnabel U., Bischoff H., Xi R.H. et al. Solubility Products and Complex Formation Equilibria in the Systems Uranyl Hydroxide and Uranyl Carbonate at 25 °C and I = 0,1 M. *Radiochimica Acta*. 1992. Vol. 56. P. 183–188.
200. Kremleva A., Kruger S., Rosch N. Uranyl adsorption at (0 1 0) edge surfaces of kaolinite: A density functional study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2011. Vol. 75, N 3. P. 706–718.
201. Krepelová A., Reich T., Sachs S. et al. Structural characterization of U(VI) surface complexes on kaolinite in the presence of humic acid using EXAFS spectroscopy. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2008. Vol. 319, N 1. P. 40–47.
202. Krishna B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S.J. Thermodynamics of Chromium (VI) Anionic Species Sorption onto Surfactant-Modified Montmorillonite Clay. *Journal of Colloid Interface Science*. 2000. Vol. 229, N 1. P. 230–236.
203. Krishna B.S., Murty D.S.R., Prakash B.S.J. Surfactant-modified clay as adsorbent for chromate. *Applied Clay Science*. 2001. Vol. 20, N 1–2. P. 65–71.
204. Kulik D.A., Aja S.U., Sinitsyn V.A. et al. Acid-base surface chemistry and sorption of some lanthanides on K⁺-saturated Marblehead illite: II. A multi-

- site-surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64, N 2. P. 195–213.
205. Lagaly G. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. In: *Clays Controlling the Environment*. Proceedings of the 10th International Clay Conference, Adelaide, Australia, 1993. Eds G.J. Churchman, R.W. Fitzpatrick, R.A. Eggleton. Melbourne, Australia: CSIRO Publishing, 1995. P. 137–144.
206. Lagaly G. Colloid Clay Science. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2006. Vol. 1. P. 141–245.
207. Lagaly G., Ogawa M., Dekany I. Clay Mineral – Organic Interaction. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier. 2006. Vol. 1. P. 309–377.
208. Langmuir D. *Aqueous Environmental Geochemistry*. NJ, USA: Prentice Hall, 1997. 600 p.
209. Lee S.M., Tiwari D. Organo and Inorgano-Organic Modified Clays in the Remediation of Aqueous Solutions: an Overview. *Applied Clay Science*. 2012. Vol. 59–60. P. 84–102.
210. Lee S.Y., Kim S.J. Expansion of smectite by hexadecyltrimethylammonium. *Clays and Clay Minerals*. 2002. Vol. 50. P. 435–445.
211. Lee T.R., Wilkin R.T. Iron hydroxy carbonate formation in zero-valent iron permeable reactive barriers: Characterization and evaluation of phase stability. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2010. Vol. 116, N 1–4. P. 47–57.
212. Leroy P., Revil A. A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals. *Journal of Colloid Interface Science*. 2004. Vol. 270, N 2. P. 371–380.
213. Li D., Scala A.A., Ma Y.H. Adsorption and characteristics of base-treated pillared clays. *Adsorption*. 1996. Vol. 2. P. 227–235.
214. Li S., Wang W., Liang F. et al. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 322, part A. P. 163–171.
215. Li S.Z., Wu P.X. Characterization of sodium dodecyl sulfate modified iron pillared montmorillonite and its application for the removal of aqueous Cu (II) and Co (II). *Journal of Hazardous Materials*. 2010. Vol. 173, N 1–3. P. 62–70.
216. Li X.-q., Elliot D.W., Zhang W.-x. Zero-Valent Iron Nanoparticles for Abatement of Environmental Pollutants: Materials and Engineering Aspects. *Solid State & Materials Sciences*. 2006a. Vol. 31, N 4. P. 111–122.
217. Li X.-q., Zhang W.-x. Iron Nanoparticles: the Core–Shell Structure and Unique Properties for Ni (II) Sequestration. *Langmuir*. 2006b. Vol. 22, N 10. P. 4638–4642.
218. Li Y., Li J., Zhang Y. Mechanism insights into enhanced Cr (VI) removal using nanoscale zerovalent iron supported on the pillared bentonite by macroscopic and spectroscopic studies. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 227–228. P. 211–218.
219. Li Z. Oxyanion sorption and surface anion exchange by surfactant-modified clay minerals. *Journal of Environmental Quality*. 1999. Vol. 28, N 5. P. 1457–1463.
220. Li Z., Willms C.A., Kniola K. Removal of Anionic Contaminants using Surfactant-modified Palygorskite and Sepiolite. *Clays and Clay Minerals*. 2003. Vol. 51. P. 445–451.
221. Li Z.H., Bowman R.S. Retention of inorganic oxyanions by organo-kaolinite. *Water Reserch*. 2001. Vol. 35, N 16. P. 3771–3776.

222. Limousin G., Gaudet J.-P., Charlet L. et al. Sorption isotherms: a review on physical bases, modelling and measurement. *Applied Geochemistry*. 2007. Vol. 22, N 2. P. 249—275.
223. Lin S.H., Juang R.S. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials*. 2002. Vol. 92, N 3. P. 315—326.
224. Liu A., Liu J., Han J. et al. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano- and micro-structured iron oxides. *Journal of Hazardous Materials*. 2017. Vol. 322, part A. P. 129—135.
225. Liu B., Peng T., Sun H. et al. Release behavior of uranium in uranium mill tailings under environmental conditions. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2017. Vol. 171. P. 160—168.
226. Liu Z., Zhang F., Hoekman S.K. et al. Homogeneously dispersed zero-valent iron nanoparticles supported on hydrochar-derived porous carbon: simple, in situ synthesis and use for dechlorination of PSBs. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2016. Vol. 4, N 6. P. 3261—3267.
227. Lo I.M.C., Yang X.Y. Laboratory investigation of the migration of hydrocarbons in organobentonite. *Environmental Science and Technology*. 2001. Vol. 35, N 3. P. 620—625.
228. Lothenbach B., Furrer G., Schulin R. Immobilization of Heavy Metals by Polynuclear Aluminium and Montmorillonite Compounds. *Environmental Science and Technology*. 1997. Vol. 31, N 5. P. 1452—1462.
229. Lv X., Xue X., Jiang G. et al. Nanoscale zero-valent iron (nZVI) assembled on magnetic Fe₃O₄/graphene for chromium (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2014. Vol. 417. P. 51—59.
230. Madejova J., Jankovic L., Pentrak M. et al. Benefits of near-infrared spectroscopy for characterization of selected organo-montmorillonites. *Vibration Spectroscopy*. 2011. Vol. 57, N 1. P. 8—14.
231. Maes A., Peigneur P., Cremers A. Thermodynamics of transition metal ion exchange in montmorillonite. In: Proceedings of the International Clay Conference (1975, Mexico City, Mexico). Wilmette, Illinois: *Applied Publishing*, 1976. Vol. 66. P. 319—333.
232. Majdan M., Pikus S., Gajowiak A. et al. Characterization of uranium (VI) sorption by organobentonite. *Applied Surface Science*. 2010. Vol. 256, N 17. P. 5416—5421.
233. Marani D., Patterson J.W., Anderson P.R. Alkaline precipitation and aging of Cu(II) in the presence of sulfate. *Water Research*. 1995. Vol. 29, N 5. P. 1317—1326.
234. Marques Fernandes M., Baeyens B. Cation exchange and surface complexation studies of lead on montmorillonite and illite including competitive adsorption effects. *Applied Geochemistry*. 2019. Vol. 100. P. 190—202.
235. Masih D., Izumi Y., Aika K. et al. Optimization of an iron intercalated montmorillonite preparation for the removal of arsenic at low concentrations. *Engineering in Life Science*. 2007. Vol. 7, N 1. P. 52—60.
236. Matthes W., Madsen F.T., Kahr G. Sorption of heavy-metal cations by Al- and Zr hydroxy-intercalated and pillared bentonite. *Clays and Clay Minerals*. 1999. Vol. 47. P. 617—629.

237. McKinley J.P., Zachara J.M., Smith S.C. et al. The influence of uranyl hydrolysis and multiple site-binding reactions on adsorption of U (VI) to montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1995. Vol. 43. P. 586—598.
238. Memon J.R., Hallam K.R., Bhangar M.I. et al. Evaluation of sorption of uranium onto metakaolin using X-ray photoelectron and Raman spectroscopies. *Analytica Chimica Acta*. 2009. Vol. 631, N 1. P. 69—73.
239. Mesko M.G., Day D.E., Bunker B.C. Immobilization of CsCl and SrF₂ in iron phosphate glass. *Waste Management*. 2000. Vol. 20. P. 271—278.
240. Missana T., Garcia-Gutiérrez M., Fernández V. Uranium (VI) sorption on colloidal magnetite under anoxic environment: experimental study and surface complexation modeling. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2003a. Vol. 67, N 4. P. 2543—2550.
241. Missana T., Garcia-Gutiérrez M., Maffiotte C. Experimental and modeling study of the uranium (VI) sorption on goethite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003b. Vol. 260, N 2. P. 291—301.
242. Mitra S., Sarkar A., Sen S. Removal of chromium from industrial effluents using nanotechnology: a review. *Nanotechnology for Environmental Engineering*. 2017. Vol. 2, N 11. P. 1—14.
243. Mnasri-Ghnimi S., Frini-Srasra N. Removal of heavy Metals from aqueous solutions by Adsorption using single and mixed pillared clays. *Applied Clay Science*. 2019. Vol. 179. P. 105—151.
244. Mo X., Siebecker M.G., Go W. et al. A review of cadmium sorption mechanisms on soil mineral surfaces revealed from synchrotron-based X-ray absorption fine structure spectroscopy: Implications for soil remediation. *Pedosphere*. 2021. Vol. 31, N 1. P. 11—27.
245. Molina R., Vieira-Coelho A., Poncelet G. Hydroxy-Al pillaring of concentrated clay suspensions. *Clays and Clay Minerals*. 1992. Vol. 40, N 4—6. P. 480—482.
246. Molina C.B., Casas J.A., Zazo J.A. et al. A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering Journal*. 2006. Vol. 118, N 1—2. P. 29—35.
247. Montoya V., Baeyens B., Glaus M.A. et al. Sorption of Sr, Co and Zn on illite: batch experiments and modelling including Co in-diffusion measurements on compacted samples. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. Vol. 223. P. 1—20.
248. Moreno S., Gutierrez E., Alvarez A. et al. Al-pillared clays: from lab synthesis to pilot scale production. Characterization and catalytic properties. *Applied Catalysis A: General*. 1997. Vol. 165, N 1—2. P. 103—114.
249. Morrison S.J., Mushovic P.S., Niesen P.L. Early breakthrough of molybdenum and uranium in a permeable reactive barrier. *Environmental Science and Technology*. 2006. Vol. 40, N 6. P. 2018—2024.
250. Muhr-Ebert E., Wagner F., Walther C. Speciation of uranium: Compilation of a thermodynamic database and its experimental evaluation using different analytical techniques. *Applied Geochemistry*. 2019. Vol. 100. P. 213—222.
251. Murphy R.J., Lenhart J.J., Honeyman B.D. The sorption of thorium (IV) and uranium (VI) to hematite in the presence of natural organic matter. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1999. Vol. 157, N 1—3. P. 47—62.
252. Na P., Jia X., Yuan B. et al. Arsenic adsorption on Ti-pillared montmorillonite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2010. Vol. 85, N 5. P. 708—714.

253. Nachtegaal M., Sparks D.L. Effect of iron oxide coatings on zinc sorption mechanisms at the clay-mineral/water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. Vol. 276, N 1. P. 13–23.
254. Natale F.D., Natale M.D., Greco R. et al. Groundwater protection from cadmium contamination by permeable reactive barriers. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 160, N 2–3. P. 428–434.
255. Nikolopoulou A., Papoulis D., Komarneni S. et al. Solvothermal preparation of TiO₂/saponite nanocomposites and photocatalytic activity. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 46, N 4. P. 363–368.
256. Noubactep C., Schöner A., Meinrath G. Mechanism of uranium removal from the aqueous solution by elemental iron. *Journal of Hazardous Materials*. 2006. Vol. 132, N 2–3. P. 202–212.
257. OGWDW. Available online: <http://www.epa.gov/OGWDW>
258. Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with Al (13)-Fe and Al (13)–Fe-Ce polymers in solid state assisted by microwave and ultrasound: characterization and catalytic activity. *Applied Catalysis A: General*. 2009a. Vol. 370, N 1–2. P. 7–15.
259. Olaya A., Moreno S., Molina R. Synthesis of pillared clays with aluminum by means of concentrated suspensions and microwave radiation. *Catalysis Communication*. 2009b. Vol. 10, N 5. P. 697–701.
260. Oral O., Yigit A., Kantar C. Role of reactor type on Cr (VI) removal by zero-valent iron in the presence of pyrite: Batch versus sequential batch reactors. *Journal of Environmental Management*. 2022. Vol. 320, N 3. P. 115854.
261. Otunola B.O., Ololade O.O. A review on the application of clay minerals as heavy metal adsorbents for remediation purposes. *Environmental Technology and Innovation*. 2020. Vol. 18. P. 100692.
262. Pablo L., Chávez M.L., Abatal M. Adsorption of heavy metals in acid to alkaline environments by montmorillonite and Ca-montmorillonite. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171. P. 1276–1286.
263. Pasinszki T., Krebsz M. Synthesis and Application of Zero-Valent Iron Nanoparticles in Water Treatment, Environmental Remediation, Catalysis, and Their Biological Effects. *Nanomaterials*. 2020. Vol. 10(5). P. 917.
264. Pecini E.M., Avena M.J. Measuring the isoelectric point of the edges of clay mineral particles: The case of montmorillonite. *Langmuir*. 2013. Vol. 29, N 48. P. 14926–14934.
265. Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New directions. PRB-4. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, Permeable Reactive Barriers Team, 2005. www.itrcweb.org.
266. Permeable Reactive Barriers: Technology Update. PRB-5. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, PRB: Technology Update Team, 2011. www.itrcweb.org.
267. Petala E., Dimos K., Douvalis A. et al. Nanoscale zero-valent iron supported on mesoporous silica: Characterization and reactivity for Cr (VI) removal from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 261. P. 295–306.
268. Postgate J.R. The sulfate reducing bacteria. Cambridge: Cambridge University Press, 1984.
269. Potgieter J.H., Potgieter-Vermaak S.S., Kalibantonga P.D. Heavy metals removal from solution by palygorskite clay. *Minerals Engineering*. 2006. Vol. 19, N 5. P. 463–470.

270. Pratopo M.I., Moriyama H., Higashi K. Carbonate complexation of neptunium (IV) and analogous complexation of ground-water uranium. *Radiochimica Acta*. 1990. Vol. 51. P. 27–31.
271. Puigdomènech I., Colas E., Glive M. et al. A tool to draw chemical equilibrium diagrams using SIT: Applications to geochemical systems and radionuclide solubility. *MRS Online Proceedings Library*. 2014. Vol. 1665. P. 111–116.
272. Ramesh A., Hasegawa H., Maki T. et al. Adsorption of inorganic and organic arsenic from aqueous solutions by polymeric Al/Fe modified montmorillonite. *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 56, N 1. P. 90–100.
273. Regenspurg S., Schild D., Schäfer T. et al. Removal of uranium (VI) from the aqueous phase by iron (II) minerals in presence of bicarbonate. *Applied Geochemistry*. 2009. Vol. 24, N 9. P. 1617–1625.
274. Reinoso-Maset E., Ly J. Study of uranium (VI) and radium (II) sorption at trace level on kaolinite using a multisite ion exchange model. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2016. Vol. 157. P. 136–148.
275. Riebe B., Bors J., Dultz S. Retardation capacity of organophilic bentonite for anionic fission products. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2001. Vol. 47, N 2–4. P. 255–264.
276. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K.S. et al. Adsorption by powders and porous solids. 2nd Ed. Amsterdam: Elsevier Ltd, Academic Press, 2014. 646 p.
277. Sajidu S.M.I., Persson I., Masamba W.R.L. et al. Mechanisms of heavy metal sorption on alkaline clays from Tundulu in Malawi as determined by EXAFS. *Journal of Hazardous Materials*. 2008. Vol. 158, N 2–3. P. 401–409.
278. Salerno P., Mendioroz S. Preparation of Al-pillared montmorillonite from concentrated dispersions. *Applied Clay Science*. 2002. Vol. 22, N 3. P. 115–123.
279. Sanabria N.R., Molina R., Moreno S. Effect of ultrasound on the structural and textural properties of Al-Fe pillared clays in a concentrated medium. *Catalysis Letters*. 2009. Vol. 130, N 3–4. P. 664–671.
280. Sanchez A., Montes M. Influence of the preparation parameters (particle size and aluminium concentration) on the textural properties of Al-pillared clays for a scale-up process. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. Vol. 21, N 1–3. P. 117–125.
281. Schampera B., Dultz S. The effect of surface charge and wettability on H₂O self diffusion in compacted clays. *Clays and Clay Minerals*. 2011. Vol. 59, N 1. P. 42–57.
282. Schlegel M.L., Manceau A. Binding mechanism of Cu(II) at the clay–water interface by powder and polarized EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2013. Vol. 113. P. 113–124.
283. Schmeide K., Sachs S., Bubner M. et al. Interaction of uranium(VI) with various modified and unmodified natural and synthetic humic substances studied by EXAFS and FTIR spectroscopy. *Inorganica Chimica Acta*. 2003. Vol. 351. P. 133–140.
284. Schoonheydt R.A., Leeman H., Scorpion A. et al. The Al pillaring of clays. Part II. Pillaring with Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂. *Clays and Clay Minerals*. 1994. Vol. 42, N 5. P. 518–525.
285. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G. et al. Pillared clays and pillared layered solids. *Pure and Applied Chemistry*. 1999. Vol. 71, N 12. P. 2367–2371.
286. Schoonheydt R.A., Johnston C.T. Surface and interface chemistry of clay minerals. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 139–172.

287. Selvakumar R., Ramadoss G., Menon M.P. et al. Challenges and complexities in remediation of uranium contaminated soils: a review. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2018. Vol. 192. P. 592—603.
288. Shahwan T., Uzum C., Eroğlu A.E. et al. Synthesis and characterization of bentonite/iron nanoparticles and their application as adsorbent of cobalt ions. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 47, N 3—4. P. 257—262.
289. Sharma P., Tomar R. Synthesis and application of an analogue of meso-lite for the removal of uranium (VI), thorium (IV), and europium (III) from aqueous waste. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2008. Vol. 116, N 1—3. P. 641—652.
290. Sharmasarkar S., Jayne W.F., Vance G.F. BTEX sorption by montmorillonite organoclays: TMPA, ADAM, HDTMA. *Water Air and Soil Pollutant*. 2000. Vol. 119, N 1. P. 257—273.
291. Sheng G., Hu J., Wang X. Sorption properties of Th (IV) on the raw diatomite — Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature. *Applied Radiation and Isotopes*. 2008. Vol. 66, N 10. P. 1313—1320.
292. Sheng G., Shao X., Li Y. et al. Enhanced Removal of Uranium (VI) by Nanoscale Zerovalent Iron Supported on Na-Bentonite and an Investigation of Mechanism. *Journal of Physical Chemistry*. 2014. Vol. 118, N 16. P. 2952—2958.
293. Sherman D., Peacock C.L., Hubbard C.G. Surface complexation of U(VI) in goethite (α -FeOOH). *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72, N 2. P. 298—310.
294. Shi L.-N., Shi L., Lin Y.-M. et al. Synthesis, characterization and kinetics of bentonite supported nZVI for the removal of Cr (VI) from aqueous solution. *Chemical Engineering Journal*. 2011a. Vol. 171, N 2. P. 612—617.
295. Shi L.-n., Zhang X., Chen Z.-l. Removal of Chromium (VI) from wastewater using bentonite-supported nanoscale zero-valent iron. *Water Reserch*. 2011b. Vol. 45, N 2. P. 886—892.
296. Shimizu K., Nakamuro Y., Yamanaka R. et al. Pillaring of high charge density synthetic micas (Na-4-mica and Na-3-mica) by intercalation of oxides nanoparticles. *Microporous Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 95, N 1—3. P. 135—140.
297. Shin Y., Bae S., Lee W. Formation of surface mediated iron colloids during U(VI) and nZVI interaction. *Advanced in Environmental Reserch*. 2013. Vol. 2, N 3. P. 167—177.
298. Shirvani M., Kalbasi M., Shariatmadari H. et al. Sorption—desorption of cadmium in aqueous palygorskite, sepiolite, and calcite suspensions: Isotherm hysteresis. *Chemosphere*. 2006. Vol. 65, N 11. P. 2178—2184.
299. Shubair T., Eljamal O., Khalil A.M.E. et al. Novel application of nanoscale zero valent iron and bimetallic nano-Fe/Cu particles for the treatment of cesium contaminated water. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2018. Vol. 6, N 4. P. 4253—4264.
300. Shuibo X., Chun Z., Xinghuo Z. et al. Removal of uranium (VI) from aqueous solution by Adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*. 2009. Vol. 100, N 2. P. 162—166.
301. Slade P.G., Gates W.P. The ordering of HDTMA in the interlayers of vermiculites and the influence of solvents. *Clays and Clay Minerals*. 2004. Vol. 52, N 2. P. 204—210.
302. Soltermann D., Baeyens B., Bradbury M.H. et al. Fe (II) uptake on natural montmorillonites. II. Surface complexation modeling. *Environmental Science and Technology*. 2014. Vol. 48, N 15. P. 8698—8705.

303. Sparks D. Elucidating the fundamental chemistry of soils: Past and recent achievements and future frontiers. *Geoderma*. 2001. Vol. 100, N 3—4. P. 303—319.
304. Sposito G. The surface chemistry of soils. New York: Oxford, 1984. 234 p.
305. Sprynskyy M., Kowalkowski T., Tutu H. et al. Adsorption Performance of Talc for Uranium Removal from Aqueous Solution. *Chemical Engineering Journal*. 2011. Vol. 171, N 3. P. 1185—1193.
306. Stadler M., Schindler P.W. Modeling of H^+ and Cu^{2+} Adsorption on calciummontmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1993. Vol. 41, N 3. P. 288—296.
307. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 22-nd ed. Eds L. Bridgewater, E.W. Rice, R.B. Baird, A.D. Eaton, L.S. Clesceri. Washington, DC, USA: APHA-AWWA-WEF, 2012. 1496 p.
308. Storaro L., Lenarda M., Perissinotto M. et al. Hydroxy-Al pillaring of concentrated suspensions of smectites clays. *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. Vol. 20, N 4—6. P. 317—331.
309. Strawn D.G., Palmer N.E., Furnare L.J. et al. Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays and Clay Minerals*. 2004. Vol. 52, N 3. P. 321—333.
310. Stumm W. Chemistry of the solid-water interface. New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Wiley-Interscience, 1992. 448 p.
311. Su C., Puls R.W. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Kinetics, Redox Transformation, and Implications for in Situ Groundwater Remediation. *Environmental Science and Technology*. 2001a. Vol. 35, N 7. P. 1487—1492.
312. Su C., Puls R.W. Arsenate and Arsenite Removal by Zerovalent Iron: Effects of Phosphate, Silicate, Carbonate, Borate, Sulfate, Chromate, Molybdate, and Nitrate, Relative to Chloride. *Environmental Science and Technology*. 2001b. Vol. 35, N 22. P. 4562—4568.
313. Suarez M., Garcia-Romero E. FTIR spectroscopic study of palygorskite: Influence of the composition of the octahedral sheet. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 31, N 1—2. P. 154—163.
314. Sun Y.P., Li X.Q., Cao J.S. et al. Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Advanced in Colloid and Interface Science*. 2006. Vol. 120, N 1—3. P. 47—56.
315. Sun Y.P., Li X.Q., Zhang W.X. et al. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007. Vol. 308, N 1—3. P. 60—66.
316. Sun Z., Zheng S., Ayoko G.A. et al. Degradation of simazine from aqueous solutions by diatomite-supported nanosized zero-valent iron composite materials. *Journal of Hazardous Materials*. 2013. Vol. 263. P. 768—777.
317. Surface Complexation Modelling. Ed. J. Lützenkirchen. Amsterdam: Elsevier, 2006. 652 p.
318. Sylvester E.R., Hudson E.A., Allen P.G. The structure of uranium (VI) sorption complexes on silica, alumina, and montmorillonite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000. Vol. 64, N 14. P. 2431—2438.
319. Tan L., Wang Y., Liu Q. et al. Enhanced Adsorption of uranium (VI) using a three — dimensional layered double hydroxide/graphene hybrid material. *Chemical Engineering Journal*. 2015. Vol. 259. P. 752—760.
320. Tan L., Wang X., Tan X. et al. Bonding properties of humic acid with attapulgite and its influence on U (VI) sorption. *Chemical Geology*. 2017. Vol. 464. P. 91—100.

321. Tazaki K. Clays, Microorganisms, and Biomineralization. In: Handbook of Clay Sciences. Amsterdam: Elsevier. 2006. Vol. 1. P. 477–497.
322. Theng B.K.G. The Chemistry of Clay-Organic Reactions. Adam Hilger Ltd. London, UK: Rank Precision Industries, 1974. 343 p.
323. Theng B.K.G. Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes. 2-nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2012. 526 p.
324. Tiller K.G. Soil contamination issues: past, present and future, a personal perspective. In: Contaminants and Soil Environment in the Australasia-Pacific Region. Eds R. Naidu, R.S. Kookana, D.P. Oliver, S. Rogers, M.J. McLaughlin. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1996. P. 1–27.
325. Timofeeva M.N., Panchenko V.N., Gil A. et al. Effect of the acid base properties of Zr, Al-pillared clays on the catalytic performances in the reaction of propylene oxide with methanol. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2011. Vol. 104, N 1–2. P. 54–63.
326. Tombacz E., Szekeres M. Colloidal behavior of aqueous montmorillonite suspensions: the specific role of pH in the presence of indifferent electrolytes. *Applied Clay Science*. 2004. Vol. 27, N 1–2. P. 75–94.
327. Tombacz E., Szekeres M. Surface charge heterogeneity of kaolinite in aqueous suspension in comparison with montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2006. Vol. 34, N 1–4. P. 105–124.
328. Tosco T., Papini M., Viggi C. Nanoscale zero-valent iron particles for ground-water remediation: a review. *Journal of Cleaner Production*. 2014. Vol. 77. P. 10–21.
329. Tournassat C., Bourg I.C., Steefel C.I. Bergaya F. Surface properties of clay minerals. In: Natural and Engineered Clay Barriers. Amsterdam: Elsevier, 2015. Vol. 6. P. 5–31.
330. Tournassat C., Davis J.A., Chiaberge C. et al. Modeling the acid-base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental Science and Technology*. 2016. Vol. 50, N 24. P. 13436–13445.
331. Tournassat C., Tinnacher R.M., Grangeon S. et al. Modeling uranium (VI) Adsorption onto montmorillonite under varying carbonate concentrations: a surface complexation model accounting for the spillover effect on surface potential. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. Vol. 220. P. 291–308.
332. Tran E.L., Teutsch N., Llein-Ben D.O. et al. Uranium and Cesium sorption to bentonite colloids under carbonate-rich environments: Implications for radionuclide transport. *Science of The Total Environment*. 2018. Vol. 643. P. 260–269.
333. Trujillano R., Vicente M.A., Rives V. et al. Preparation, alumina-pillaring and oxidation catalytic performances of synthetic Ni-saponite. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2009. Vol. 117, N 1–2. P. 309–316.
334. Trujillo-Reyes J., Peralta-Videa J.R., Gardea-Torresdey J.L. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: are they a useful solution for worldwide pollution? *Journal of Hazardous Materials*. 2014. Vol. 280. P. 487–503.
335. Turner D.R., Pabalan R.T., Bertetti F.P. Neptunium (V) sorption on montmorillonite: an experimental and surface complexation modeling study. *Clays and Clay Minerals*. 1998. Vol. 46, N 3. P. 256–269.
336. Turner G.D., Zachara J.M., McKinley J.P. et al. Surface-charge properties and UO_2^{2+} adsorption of a subsurface smectite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. Vol. 60, N 18. P. 3399–3414.

337. Uddin M.K. A review on the adsorption of heavy *Metals* by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 2017. Vol. 308. P. 438–462.
338. Um W., Serne R.J., Brown C.F. et al. Uranium (VI) sorption on iron oxides in Hanford Site sediment: Application of a surface complexation model. *Applied Geochemistry*. 2008. Vol. 23, N 9. P. 2649–2657.
339. Undabeytia T., Nir S., Rytwo G. et al. Modeling adsorption-desorption processes of Cd on montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1998. Vol. 46, N 4. P. 423–428.
340. Üzümlü C., Shahwan T., Eroglu A. et al. Synthesis and characterization of kaolinite-supported zero-valent iron nanoparticles and their application for the removal of aqueous Cu^{2+} and Co^{2+} ions. *Applied Clay Science*. 2009. Vol. 43, N 2. P. 172–181.
341. Valverde J.L., Sanchez P., Dorado F. et al. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2002. Vol. 54, N 1–2. P. 155–165.
342. Valverde J.L., Romero A., Romero R. et al. Preparation and characterization of Fe-pilcs. Influence of the synthesis parameters. *Clays and Clay Minerals*. 2005. Vol. 53, N 6. P. 613–621.
343. Vasconcelos I.F., Haack E.A., Maurice P.A. et al. EXAFS analysis of cadmium (II) adsorption to kaolinite. *Chemical Geology*. 2008. Vol. 249, N 3–4. P. 237–249.
344. Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaite A. Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent. *Applied Clay Science*. 2001. Vol. 18, N 3–4. P. 183–190.
345. Verburg K., Baveye P. Hysteresis in the Binary Exchange of Cations on 2:1 Clay Minerals: a Critical Review. *Clays and Clay Minerals*. 1994. Vol. 42, N 2. P. 207–220.
346. Vicente M.A., Lambert J.-F. Al-Pillaring of saponite with the Al polycation $[\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{24}]^{15+}$ using a new synthetic route. *Clays and Clay Minerals*. 2003. Vol. 51, N 2. P. 168–171.
347. Vicente M.A., Gil A., Bergaya F. Pillared Clays and Clay Minerals. In: *Handbook of Clay Science*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 523–557.
348. Voudrias E.A. The concept of a sorption chemical barrier for improving effectiveness of landfill liners. *Waste Management and Research*. 2002. Vol. 20, N 3. P. 251–258.
349. Waite T.D., Davis J.A., Payne T.E. et al. Uranium (VI) Adsorption to ferrihydrite: Application of a surface complexation model. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1994. Vol. 58, N 24. P. 5465–5478.
350. Wang W., Gu B., Liang L. et al. Adsorption and structural arrangement of cetyltrimethylammonium cations at the silica nanoparticle – water interface. *Journal of Physical Chemistry B*. 2004. Vol. 108, N 45. P. 17477–17483.
351. Wang W., Chen H., Wang A. Adsorption characteristics of Cd (II) from aqueous solution onto activated palygorskite. *Separation and Purification Technology*. 2007. Vol. 55, N 2. P. 157–164.
352. Wang Y., Salvage K. Immobilization of uranium in the presence of $\text{Fe}_{0(s)}$: Model development and simulation of contrasting experimental conditions. *Applied Geochemistry*. 2005. Vol. 20, N 7. P. 1268–1283.

353. Wanner H., Albinsson Y., Karnland O. et al. The acid/base chemistry of montmorillonite. *Radiochimica Acta*. 1994. Vol. 66—67. P. 157—162.
354. Waybrant K.R., Blowes D.W., Ptacek C.J. Selection of reactive mixtures for use in permeable reactive walls for treatment of mine drainage. *Environmental Science and Technology*. 1998. Vol. 32, N 13. P. 1972—1979.
355. Wilkin R.T., Acree S.D., Ross R.R. et al. Performance of a zerovalent iron reactive barrier for the treatment of arsenic in groundwater: Part 1. Hydrogeochemical studies. *Journal of Contaminant Hydrology*. 2009. Vol. 106, N 1—2. P. 1—14.
356. Wireman M., Kornilovych B. Installation of a permeable reactive barrier in uranium mining district — East Central Ukraine. *News. International Association Hydrogeology U.S. National Chapter*. 2012. Vol. 41. P. 12—14.
357. Woodward G.L., Peacock C.L., Otero-Farina A. et al. A universal uptake mechanism for cobalt (II) on soil constituents: Ferrihydrite, kaolinite, humic acid, and organo-mineral composites. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2018. Vol. 238. P. 270—291.
358. World Uranium Mining Production. Available online: <http://www.world-nuclear.org/information-library/nuclear-fuel-cycle/mining-of-uranium/world-uranium-mining-production.aspx>
359. Wu P., Zhou J., Wang X. et al. Adsorption of Cu-EDTA complexes from aqueous solutions by polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite: Behaviors and mechanisms. *Desalination*. 2011. Vol. 277, N 1—3. P. 288—295.
360. Wu P., Li S., Ju L. et al. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 219—220. P. 283—288.
361. Xiang S., Cheng W., Nie X. et al. Zero-valent iron-aluminum for the fast and effective U (VI) removal. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2018. Vol. 85. P. 186—192.
362. Xu M., Ma X., Chen Y. et al. Spectroscopic investigation of Cr (VI) sorption on nZVI/biochar composites. *Journal of Molecular Liquids*. 2022. Vol. 366. P. 120262.
363. Xu S., Boyd S.A. Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environmental Science and Technology*. 1995a. Vol. 29, N 2. P. 312—320.
364. Xu S.H., Boyd S.A. Cationic surfactant adsorption by swelling and non-swelling layer silicates. *Langmuir*. 1995b. Vol. 11, N 7. P. 2508—2514.
365. Xu S.H., Sheng G.Y., Boyd S.A. Use of organoclays in pollution abatement. *Advanced in Agronomy*. 1997. Vol. 59. P. 25—62.
366. Yabusaki S., Cantrell K., Sass B. et al. Multicomponent reactive transport in situ zero-valent iron cell. *Environmental Science and Technology*. 2001. Vol. 35, N 7. P. 1493—1503.
367. Yapar S., Torres-Sánchez R., Emreol M. et al. Microwave irradiation used for all steps of pre-pillaring Al-montmorillonite. *Clay Minerals*. 2009. Vol. 44, N 2. P. 267—278.
368. Yin M., Sun J., Chen Y. et al. Mechanism of uranium release from uranium mill tailings under long-term exposure to simulated acid rain: Geochemical evidence and environmental implication. *Environmental Pollution*. 2019. Vol. 244. P. 174—181.
369. Yu S., Wang X., Liu Y. et al. Efficient removal of uranium (VI) by layered double hydroxides supported nanoscale zero-valent iron: a combined experi-

- mental and spectroscopic studies. *Chemical Engineering Journal*. 2019. Vol. 365. P. 51–59.
370. Yuan G.D., Theng B.K.G., Churchman G.J. et al. Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In: *Handbook of Clay Sciences*. Amsterdam: Elsevier, 2013. Vol. 5. P. 587–644.
371. Yuan P., Yin X., He H. et al. Investigation on the delaminated-pillared structure of TiO₂-PILC synthesized by TiCl₄ hydrolysis method. *Microporous Mesoporous Materials*. 2006. Vol. 93, N 1–3. P. 240–247.
372. Yusan S.D., Erenturk S.A. Sorption behaviors of uranium (VI) ions on α -FeOOH. *Desalination*. 2011. Vol. 269, N 1–3. P. 58–66.
373. Zachara J.M., Cowan C.E., Schmidt R. L. et al. Chromate Adsorption by Kaolinite. *Clays and Clay Minerals*. 1988. Vol. 36. P. 317–326.
374. Zachara J.M., Smith S.C. Edge complexation reactions of cadmium on specimen and soil-derived smectite. *Soil Science Society of America Journal*. 1994. Vol. 58, N 3. P. 762–769.
375. Zadaka D., Radian A., Mishael Y.G. AP.lying zeta potential measurements to characterize the adsorption on montmorillonite of organic cations as monomers, micelles, or polymers. *Journal of Colloid Interface Science*. 2010. Vol. 352, N 1. P. 171–177.
376. Zhang W. Nanoscale iron particles for environmental remediation: an overview. *Journal of Nanoparticle Research*. 2003. Vol. 5. P. 323–332.
377. Zhao D., Yang Y.-S., Guo X.-X. et al. Preparation, Characterization and surface acidity of hydroxy-Fe-Al pillared clays containing mixed-metal complexes. *Acta Physico-Chimica Sinica*. 1993. Vol. 9, N 3. P. 336–344.
378. Zhao X., Liu W., Cai Z. et al. An overview of preparation and applications of stabilized zero-valent iron nanoparticles for soil and groundwater remediation. *Water Research*. 2016. Vol. 100. P. 245–266.
379. Zhao Y.X., Phuntsho S., Gao B.Y. et al. Preparation and characterization of novel polytitanium tetrachloride coagulant for water purification. *Environmental Science and Technology*. 2013. Vol. 47, N 22. P. 12966–12975.
380. Zhou J., Wu P., Zhu N. et al. Polymeric Fe/Zr pillared montmorillonite for the removal of Cr (VI) from aqueous solutions. *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 162, N 3. P. 1035–1044.
381. Zhou L., Chen H., Jiang X. et al. Modification of montmorillonite surfaces using a novel class of cationic gemini surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2009. Vol. 332, N 1. P. 16–21.
382. Zhou L., Yi Y., Fang Z. Nanoscale zero-valent iron immobilized by ZIF-8 metal-organic frameworks for enhanced removal of hexavalent chromium. *Chemosphere*, 2022. Vol. 306. P. 135456.
383. Zienkiewicz-Strzałka M., Pasieczna-Patkowska S., Kozak M. et al. Silver nanoparticles incorporated onto ordered mesoporous silica from Tollen's reagent. *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 266. P. 337–343.
384. Zou Y., Wang X., Khan A. et al. Environmental Remediation and Application of Nanoscale Zero-Valent Iron and Its Composites for the Removal of Heavy Metal Ions: A Review *Environmental Science and Technology*. 2016. Vol. 50, N 14. P. 7290–7304.

ЗМІСТ

ВСТУП	5
Р О З Д І Л 1. ХІМІЯ ПОВЕРХНІ ПРИРОДНИХ І МОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ	7
1.1. Особливості будови дисперсних шаруватих силікатів	7
1.2. Хімія поверхні шаруватих силікатів	11
Р О З Д І Л 2. ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЇ ШАРУВАТИМИ СИЛІКАТАМИ	15
2.1. Сорбція незаряджених і заряджених органічних молекул шаруватими силікатами	15
2.2. Сорбція іонів важких металів і радіонуклідів шаруватими силікатами	21
Р О З Д І Л 3. МОДИФІКУВАННЯ ПОВЕРХНІ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТІВ	25
3.1. Кислотна, механохімічна й термічна активація шаруватих силікатів	25
3.2. Модифікування поверхні шаруватих силікатів органічними та неорганічними сполуками	30
3.3. Особливості сорбції іонів важких металів та радіонуклідів модифікованими шаруватими силікатами	33
3.3.1. Сорбція іонів важких металів	33
3.3.2. Сорбція іонів урану	46
Р О З Д І Л 4. СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ОРГАНОМОДИФІКОВАНИХ ШАРУВАТИХ СИЛІКАТАХ	57
4.1. Модифікування поверхні шаруватих силікатів органічними речовинами	57
4.2. Сорбція урану(VI) на природному та орґанофілізованому діатоміті	59
4.3. Сорбція іонів важких металів і радіонуклідів на ГДТМА-модифікованих шаруватих силікатах	67
4.4. Сорбція урану(VI) на АПТЕС-модифікованих шаруватих силікатах	78
4.5. Керамізація орґаномодифікованих шаруватих силікатів з іммобілізованими на поверхні важкими металами і радіонуклідами	85

Р О З Д І Л 5. СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ПІЛАРОВАНИХ ГЛИНАХ	92
5.1. Інтеркалювання глинистих мінералів (утворення піларованих глин)	92
5.2. Сорбція урану(VI) та хрому(VI) на Al-Fe-піларованому монтморилоніті	96
5.3. Сорбція урану(VI) та хрому(VI) на Zr-Al-піларованому монтморилоніті	103
5.4. Сорбція урану(VI) та хрому(VI) на Ti-Al-піларованому монтморилоніті	107
5.5. Сорбція іонів важких металів і радіонуклідів на Fe-Ti-піларованому монтморилоніті	112
5.6. Сорбція урану(VI) на піларованих глинах із мінералізованих вод	117
Р О З Д І Л 6. СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ НА ГЛИНИСТИХ МІНЕРАЛАХ, МОДИФІКОВАНИХ НАНОДИСПЕРСНИМ НУЛЬ-ВАЛЕНТНИМ ЗАЛІЗОМ	121
6.1. Модифікування поверхні глинистих мінералів нанодисперсними порошками	121
6.2. Сорбція іонів важких металів і радіонуклідів на термічно модифікованих шаруватих силікатах	126
6.3. Сорбція іонів важких металів і радіонуклідів на шаруватих силікатах, модифікованих нанодисперсним нуль-валентним залізом	129
6.4. Сорбція іонів важких металів за їх сумісній наявності на шаруватих силікатах, модифікованих нанодисперсним нуль-валентним залізом	134
6.5. Сорбція урану(VI) на орґанофілізованих шаруватих силікатах, модифікованих нанодисперсним нуль-валентним залізом	148
Р О З Д І Л 7. ЗАХИСТ ПІДЗЕМНИХ ВОД ВІД ЗАБРУДНЕННЯ СПОЛУКАМИ УРАНУ (ПРБ-ТЕХНОЛОГІЇ)	159
7.1. Геохімічний аналіз місця розташування проникного реакційного бар'єра	159
7.2. Лабораторні випробування активного завантаження ПРБ	162
7.3. Спорудження ПРБ і моніторинг процесів очищення вод	167
ПІДСУМКИ	171
CONCLUSION	173
СПИСОК ПРИЙНЯТИХ СКОРОЧЕНЬ І ПОЗНАЧЕНЬ	175
СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ	177

CONTENTS

INTRODUCTION	5
CHAPTER 1. SURFACE CHEMISTRY OF NATURAL AND MODIFIED LAYERED SILICATES	7
1.1. Features of the structure of dispersed layered silicates	7
1.2. Surface chemistry of layered silicates	11
CHAPTER 2. PHYSICO-CHEMICAL FEATURES OF SORPTION BY LAYERED SILICATES	15
2.1. Sorption of uncharged and charged organic molecules by layered silicates	15
2.2. Sorption of heavy metal ions and radionuclides by layered silicates	21
CHAPTER 3. SURFACE MODIFICATION OF LAYERED SILICATES	25
3.1. Acid, mechanochemical and thermal activation of layered silicates	25
3.2. Surface modification of layered silicates by organic and inorganic compounds	30
3.3. Features of sorption of heavy metal ions and radionuclides by modified layered silicates	33
3.3.1. Sorption of heavy metal ions	33
3.3.2. Sorption of uranium ions	46
CHAPTER 4. SELECTIVE SORPTION OF HEAVY METAL IONS AND RADIONUCLIDES ON ORGANOMODIFIED LAYERED SILICATES	57
4.1. Surface modification of layered silicates with organic substances	57
4.2. Sorption of uranium(VI) on natural and organophilized diatomite	59
4.3. Sorption of heavy metal ions and radionuclides on HDTMA-modified layered silicates	67
4.4. Sorption of uranium(VI) on APTES-modified layered silicates	78
4.5. Ceramization of organomodified layered silicates with heavy metals and radionuclides immobilized on the surface	85
CHAPTER 5. SELECTIVE SORPTION OF HEAVY METAL IONS AND RADIONUCLIDES ON PILLARED CLAYS	92
5.1. Intercalation of clay minerals (formation of pillared clays)	92
5.2. Sorption of uranium(VI) and chromium(VI) on Al-Fe-pillared montmorillonite	96

5.3. Sorption of uranium(VI) and chromium(VI) on Zr-Al-pillared montmorillonite	103
5.4. Sorption of uranium(VI) and chromium(VI) on Ti-Al-pillared montmorillonite	107
5.5. Sorption of heavy metal ions and radionuclides on Fe-Ti-pillared montmorillonite	112
5.6. Sorption of uranium(VI) on pillared clays from mineralized waters	117
CHAPTER 6. SELECTIVE SORPTION OF HEAVY METAL IONS AND RADIONUCLIDES ON CLAY MINERALS MODIFIED WITH NANODISPERSED ZERO-VALENT IRON	
6.1. Surface modification of clay minerals with nanodisperse powders	121
6.2. Sorption of heavy metal ions and radionuclides on thermally modified layered silicates	126
6.3. Sorption of heavy metal ions and radionuclides on layered silicates modified with nanodispersed zero-valent iron	129
6.4. Sorption of heavy metal ions with their simultaneous presence on layered silicates modified with nanodispersed zero-valent iron	134
6.5. Uranium(VI) sorption on organophilized layered silicates modified with nanodispersed zero-valent iron	148
CHAPTER 7. PROTECTION OF UNDERGROUND WATER FROM URANIUM CONTAMINATION (PRB-TECHNOLOGIES)	
7.1. Geochemical analysis of the location of the PRB	159
7.2. Laboratory tests of active loading of PRB	162
7.3. Construction of PRB and monitoring of water purification processes	167
SUMMARY	171
CONCLUSION	173
LIST OF ACCEPTED ABBREVIATIONS	175
LIST OF REFERENCES	177

Наукове видання

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ СОРБЦІЇ ТА ПРОБЛЕМ ЕНДОЕКОЛОГІЇ
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
«КИЇВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
імені ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО»

КОРНІЛОВИЧ Борис Юрійович
КОВАЛЬЧУК Ірина Андріївна

**СЕЛЕКТИВНА СОРБЦІЯ
ВАЖКИХ МЕТАЛІВ І РАДІОНУКЛІДІВ
ПРИРОДНИМИ ТА МОДИФІКОВАНИМИ
ШАРУВАТИМИ СИЛКАТАМИ**

Київ, Науково-виробниче підприємство
«Видавництво “Наукова думка” НАН України», 2024

Художнє оформлення *Л.О. Середи*
Художній редактор *І.П. Савицька*
Технічний редактор *Т.С. Березяк*
Коректор *В.М. Ткаченко*
Оператор *О.О. Пономаренко*
Комп'ютерна верстка *Л.В. Багненко*

Підп. до друку 31.01.2024. Формат 60×90/16.
Папір офс. № 1. Гарн. Таймс. Друк офс. Ум. друк. арк. 13,13.
Обл.-вид. арк. 14,0. Тираж 50 прим. Зам. № ДФ-1278

Оригінал-макет виготовлено
у НВП «Видавництво “Наукова думка” НАН України»
Свідоцтво про внесення об'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції
ДК № 2440 від 15.03.2006 р.
01601 Київ 1, вул. Терещенківська, 3

ПП «Видавництво “Фенікс”»
03680 Київ 680, вул. Шутова, 136
Свідоцтво про внесення до Державного реєстру
серія ДК № 271 від 07.12.2000 р.